

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean SAVARD

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1° LA PULÉGONE - SON ÉNOLISATION - SES DÉRIVÉS

2° PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

Soutenue en Mai 1926, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD . . . *Président.*

J. THOVERT . . . }
R. LOCQUIN . . . } *Examineurs.*

LYON

IMPRIMERIE C. ROCHE

13, Rue de la Bombarde, 13

1926

N° D'ORDRE

72

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean SAVARD

Ingénieur Chimiste E. C. I. L.

1° LA PULÉGONE - SON ÉNOLISATION - SES DÉRIVÉS

2° PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Soutenue en Mai 1926, devant la Commission d'examen

MM. V. GRIGNARD . *Président.*

J. THOVERT . . }
R. LOCQUIN . . } *Examineurs.*

LYON

IMPRIMERIE C. ROCHE

13, Rue de la Bombarde, 13

—
1926

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DEPÉRET, * O., ☞ I., ✚, membre de l'Institut.

Assesseur

M. KÆHLER, * O., ☞ I., ✚.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, ☞ I. — R. DUBOIS, *, ☞ I., ✚.
 GOUY, * O., ☞ I. — GÉRARD, * O., ☞ I., ✚.
 RIGOLLOT, *, ☞ I.

Professeurs

MM. THOVERT, *, ☞ I., ✚. *Physique.*
 DEPÉRET, * O., ☞ I., ✚. *Géologie.*
 KÆHLER, * O., ☞ I., ✚. *Zoologie.*
 OFFRET, *, ☞ I., ✚. *Minéralogie théorique et appliquée.*
 LE VAVASSEUR, *, ☞ I. *Calcul différentiel et intégral.*
 DULAC, * ☞ I. *Mathématiques pures.*
 MASCART, * ☞ I., ✚. *Astronomie physique.*
 GRIGNARD, * O., ☞ I., ✚ P.N. *Chimie générale.*
 SIRE, ☞ A. *Mécanique rationnelle et appliquée.*
 COUVREUR, *, ☞ I. *Physiologie générale et comparée.*
 MEUNIER, * ☞ I. *Chimie industrielle.*
 COUTURIER, ☞ I., ✚. *Chimie agricole.*
 BEAUVÉRIE, *, ☞ I., ✚. *Botanique.*

Professeurs titulaires sans chaire

MM. VAUTIER, ☞ I. *Physique.*
 VANÉY, *, ☞ I. *Zoologie.*
 LOCQUIN, *, ☞ I. *Chimie générale.*



Maîtres de conférences et Chargés de cours complémentaires

MM. RAY, ☞ I. *Botanique.*
 X..... *Chimie industrielle.*
 RICHE, ☞ I. *Géologie.*
 JOB, ☞ I. *Chimie physique.*
 BONNET, ☞ I. *Zoologie appliquée et Zootechnie.*
 ROMAN (F), ☞ I. *Géologie agricole.*
 CHIFFLOT, ☞ I., ✚. *Botanique.*
 MAYET, *, ☞ I. *Anthropologie.*
 PELOSSE, ☞ A. *Sériciculture.*
 CLÉMENT, ☞ I., ✚. *Physiologie.*
 DONCIEUX, ☞ I. *P. C. N. supérieur.*
 SEYEWETZ, *, ☞ I. *Matières colorantes artificielles.*

Secrétaire

Mme NÉTIEN.

A MON MAITRE

M. le Professeur V. GRIGNARD

*Professeur de Chimie Générale à la Faculté des Sciences de Lyon,
Correspondant de l'Institut
Officier de la Légion d'Honneur.*

Hommage de respectueuse admiration
et de profonde reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ERRATA

- Page 2, ligne 7 en remontant, au lieu de *sopulégone*, lire *isopulégone*.
Page 3, ligne 14, au lieu de *forme* ξ , lire *forme* β .
Page 3, ligne 7 en remontant, au lieu de *cons dérables*, lire *considérables*.
Page 5, ligne 15, au lieu de *cons dérables*, lire *considérables*.
Page 6, ligne 11, en remontant, au lieu de ξ *cétonique*, lire β *cétonique*.
Page 11, ligne 3, au lieu de *sceondutyl*, lire *secondbutyl*.
Page 14, ligne 3 en remontant, au lieu de *a température*, lire *la température*.
Page 16, ligne 6, au lieu de *contalct*, lire *contact*.
Page 19, ligne 5, au lieu de *demi heure*, lire *demi-heure*.
Page 19, ligne 7, au lieu de *barboter*, lire *barboter*.
Page 19, en référence, au lieu de « 0,92 (54) », lire « 0,9254 ».
Page 23, ligne 5, au lieu de ξ -*cétoniques*, lire β -*cétoniques*.
Page 23, ligne 12, au lieu de ξ -*halogène*, lire β -*halogène*.
Page 24, ligne 7, au lieu de ξ -*cétoniques*, lire β -*cétoniques*.
Page 24, ligne 9, *idem*.
Page 26, ligne 8, au lieu de *tautomètre*, lire *tautomère*.
Page 27, ligne 2, au lieu de *sétique*, lire *cétique*.
Page 27, ligne 5, au lieu de α γ -*diphénylacétique*, lire α γ -*diphénylacétique*.
Page 29, en note ligne 1, au lieu de *hydrolisé*, lire *hydrolysé*.
Page 34, ligne 6, au lieu de *érolique*, lire *énolique*.
Page 37, ligne 12, en remontant au lieu de *écétale*, lire *acétale*.
Page 39, ligne 5, en remontant, au lieu de *nn*, lire *un*.
Page 42, ligne 12, au lieu de ξ *naphtol*, lire β *naphtol*.
Page 46, ligne 11, au lieu de ξ -*cétoniques*, lire β -*cétoniques*.
Page 46, ligne 18, au lieu de *fixaux*, lire *finaux*.
Page 46, ligne 19, au lieu de *fixaux*, lire *finaux*.
Page 49, ligne 6, au lieu de *quârténaires*, lire *quaternaires*.
Page 50, référence (2), au lieu de *Job*, lire *A. Job*.
Page 53, ligne 19, au lieu de *acides*, lire *acides*.
Page 55, ligne 11, au lieu de *hydroliser*, lire *hydrolyser*.
Page 55, ligne 15, au lieu de *hydrolise* lire *hydrolyse*.
Page 56, ligne 4, au lieu de ξ - γ , lire β - γ .
Page 56, ligne 13 au lieu de *coaculé*, lire *calculé*.
Page 56, ligne 14, au lieu de *coacule*, lire *calculé*.
Page 57, ligne 5, au lieu de p. 149, lire p. 137.
Page 57, en référence ligne 2, au lieu de p., lire p. 116.

- Page 63, ligne 1, au lieu de *Hydrolisé*, lire *Hydrolyse*.
 Page 63, ligne 3, *idem*.
 Page 63, ligne 11, en remontant *idem*.
 Page 63, ligne 8, en remontant, au lieu de *bylinate* lire *butyrate*.
 Page 69, ligne 10 au lieu de *enrevue* lire *en revue*.
 Page 69, en référence (3), au lieu de *ulliser*, lire *utiliser*.
 Page 69, en référence (3), au lieu de *d'liode*, lire *d'iode*.
 Page 72, ligne 8 en remontant, au lieu de *et à une température*, lire *et une température*.
 Page 74, ligne 14, au lieu de 40%, lire 30%.
 Page 74, ligne 8 en remontant, au lieu de *q'ui*, lire *qui*.
 Page 76, ligne 1, au lieu de *dont*, lire *sont*.
 Page 80, ligne 6, au lieu de *éthers alcoylpulégols*, lire *éthers d'alcoylpulégols*.
 Page 81, ligne 4, en remontant, au lieu de *déphényle*, lire *diphényle*.
 Page 86, ligne 5, au lieu de ξ lire β .
 Page 87, ligne 6, en remontant, *idem*.
 Page 88, ligne 10, en remontant, *idem*.
 Page 89, ligne 9 en remontant, *idem*.
 Page 89, ligne 11, *idem*.
 Page 100, ligne 3, au lieu de *créé* lire *créée*.
 Page 101, ligne 1, au lieu de ξ , lire β .
 Page 105, ligne 3 en remontant, au lieu de *colométriques*, lire *colorimétriques*.
 Page 108, ligne 7, au lieu de ξ lire β .
 Page 109, ligne 4, en remontant, *idem*.
 Page 109, dernière ligne, au lieu de *quantitatives*, lire *qualitatives*.
 Page 110, ligne 11, en remontant, au lieu de γ lire γ .
 Page 110, avant dernière ligne, *idem*.
 Page 111, ligne 4, au lieu de 70% lire 68%.
 Page 111, ligne 4, au lieu de γ , lire γ .
 Page 111, dernière ligne, au lieu de ξ , lire β .
 Page 113, ligne 3, *idem*.
 Page 113, ligne 7, au lieu de γ lire γ .
 Page 113, ligne 13, au lieu de ξ lire β .
 Page 114, ligne 5, au lieu de *cyclopendiène*, lire *cyclopentadiène*.
 Page 114, ligne 5, en remontant, au lieu de ξ lire β .
 Page 114, référence (1) et (2), au lieu de *Eisenlohr*, *Fisenlohr*, lire *Eisenlohr*, au lieu de *Kraemen*, lire *Kraemer*, de *Lentral*, lire *Z-B*.
 Page 114, référence (3), au lieu de *Litenham*, lire *Lichtenham*. au lieu de *Klager*, *Llages*, lire *Klages*.
 Page 115, ligne 2, au lieu de ξ lire β .
 Page 115, lignes 15 et 17, *idem*.
 Page 116, lignes 17, 18 et 21, *idem*.
 Page 117, ligne 3, au lieu de γ lire γ .
 Page 117, ligne 12, au lieu de ξ , lire β .
 Page 118, ligne 3, *idem*.
 Pages 122 et 123, tableaux, *idem*.

Page 124, ligne 2, au lieu de *cendrée*, lire *centrée*.
 Page 125, ligne 2, au lieu de *l'éfluve éclate*, lire *l'effluve se produit*.
 Page 125, ligne 18, au lieu de *jusqu'à*, lire *jusqu'au*.
 Page 126, tableau, première colonne, au lieu de O^3 , lire O^2 .
 Page 128, ligne 10, au lieu de *Schimnel*, lire *Schimmel*.
 Page 131, ligne 5, en remontant, au lieu de ξ lire β .
 Page 132, ligne 3, en remontant, au lieu de ξ lire β .
 Page 132, ligne 13, au lieu de *à lait*, lire *était*.
 Page 132, référence (1), au lieu de *prosuit*, lire *produit*.
 Page 133, lignes 1, 3, 5, 23, au lieu de ξ lire β .
 Page 134, lignes 5, 7, 11, 13, *idem*.
 Page 135, ligne 3, au lieu de « *recristillisation* », lire *recristallisation*.
 Page 135, ligne 4, au lieu de *anlyse*, lire *analyse*.
 Page 135, ligne 4 en remontant, au lieu de *polégone*, lire *pulégone*.
 Page 135, ligne 2 en remontant, au lieu de *oxydrile*, lire *oxhydrile*.
 Page 136, lignes 21 et 23, au lieu de ξ , lire β .
 Page 137, lignes 14 et 18, *idem*.
 Page 138, lignes 2, 4, *idem*.
 Page 138, ligne 3 au lieu de *p.* 125, lire *p.* 116.
 Page 138, référence (1), au lieu de *polégone*, lire *pulégone*.
 Page 139, ligne 11, au lieu de ξ lire β .
 Page 139, ligne 13, au lieu de « 119 », lire « 108 ».
 Page 139, ligne 15, au lieu de « 97 », lire « 88 ».
 Page 139, lignes 17 et 18, au lieu de ξ , lire β .
 Page 141, ligne 5, au lieu de *magnésium*, lire *magnésien*.
 Page 143, lignes 3, 4, 5, 8, au lieu de ξ , lire β .
 Page 144, ligne 7 *idem*.
 Tables des matières au lieu de *alioble* lire *alcoble*.



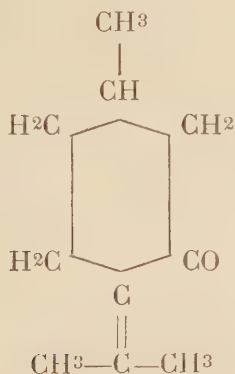
LA PULÉGONE

SON ENOLISATION -- SES DÉRIVÉS

INTRODUCTION

Bien qu'extraite de l'essence de menthe pouliot depuis près de trente ans, et fort étudiée depuis cette époque, la pulégone offrait encore un vaste domaine à l'activité du chimiste.

Certes, ses aptitudes réactionnelles avaient été rapidement mises en lumière, sa fonction cétonique, ses produits d'oxydation et de réduction, ses dérivés de caractérisation, avaient fait attribuer au produit extrait de l'essence de menthe pouliot une individualité chimique bien définie, au-dessus de tout soupçon, que l'on représentait par le schéma :



Mais, si le *modus agendi* de la pulégone vis à vis de la plus part des agents chimiques était parfaitement connu, il n'avait pas été

entrepris d'étude générale et systématique de son action sur le plus actif, le plus fécond et le plus maniable de tous, je veux dire le réactif de Grignard.

M. Grignard qui, en 1901, découvrait les composés organo-magnésiens avait fait agir l'un d'entre eux sur la pulégone.

Il obtint, suivant les prévisions, l'alcool tertiaire correspondant ou plus exactement son carbure de déshydratation.

Cette réaction d'ailleurs avait été effectuée, non en vue d'une étude systématique, mais seulement pour en montrer la possibilité.

Plus tard, d'autres savants étudiaient à nouveau ce carbure, le méthylpulégène, comme individu chimique isolé et négligeaient complètement son rôle comme membre d'une famille nombreuse.

Le mécanisme de la réaction magnésienne, l'influence du magnésien lui-même étaient également laissés de côté.

Si maintenant on parcourt la bibliographie concernant la pulégone, on s'aperçoit que bien des phénomènes n'ont pas encore trouvé leur explication et que la pulégone elle-même fait preuve assez souvent d'un certain esprit de fantaisie dans sa manière de réagir.

De plus, la constitution du méthylpulégène, préparé par M. Grignard, a fait l'objet d'une longue discussion qui n'était pas résolue par des arguments péremptoirs.

Ces considérations nous ont fait espérer qu'il restait encore quelques chose à glaner dans le champ de la menthe pouliot,

Tout d'abord si nous examinons de très près la pulégone isolée de cette essence de menthe pouliot par simple distillation fractionnée, nous constatons qu'elle n'est pas un corps pur, mais contient 15 à 18 % d'isopulégone. Ce résultat, acquis tout d'abord par l'analyse au moyen de l'ozone, fut vérifié en séparant les deux isomères par le bisulfite. La pulégone donne seule une combinaison cristallisée et l'isopulégone demeure dans les eaux mères.

Cette isopulégone est absolument identique sauf en ce qui concerne les pouvoirs rotatoires, au produit déjà préparé par transposition de la pulégone.

La première est en effet, fortement dextrogyre et la deuxième lévogyre.

La présence d'isopulégone dans l'essence de menthe pouliot n'avait jamais été mise en évidence. Quelques auteurs avaient

bien soupçonné la pulégone de distillation de n'être pas un corps pur et de contenir un peu de menthone, mais l'isopulégone n'était pas jusqu'à ce jour considérée comme un produit naturel.

Il est donc nécessaire de définir avec soin la pulégone utilisée comme matière première.

Obtenue par distillation de l'essence de menthe pouliot, elle contiendra 15 à 18% de forme iso (ou α) qui, à condition de n'être pas transposée par les agents chimiques utilisés, se retrouvera dans les produits finaux des réactions. C'est ainsi que l'énol, les alcoylpulégols préparés à partir de cette pulégone brute contiendront 15 à 18 % de forme iso.

Si au contraire on utilise la pulégone obtenue par décomposition de sa combinaison bisulfite, on se trouvera en présence de pulégone pure (forme ξ).

On voit toute l'importance de cette distinction quand il s'agira de définir des dérivés de la pulégone.

Ce n'est qu'à la fin de notre étude que nous avons été conduit à ce résultat. Nos recherches ont donc le plus souvent porté sur de la pulégone brute. C'est pourquoi on ne trouvera pas ici une étude parallèle de la pulégone et de l'isopulégone, celle-ci devant à l'origine demeurer en dehors du cadre de notre sujet. Le dernier chapitre seul lui sera consacré.

Nous montrerons donc successivement :

1^o Que la pulégone possède vis-à-vis des composés organomagnésiens une remarquable aptitude à l'énolisation.

2^o Que son énol, parfaitement stable, peut être isolé à l'état libre.

3^o Que les magnésiens possèdent un pouvoir énolisant très général et que notre méthode d'obtention de cet énol peut aussi s'appliquer à d'autres cétones : isopulégone, menthone, butyrone (les seules essayées).

4^o Nous avons préparé les alcoylpulégols et leurs carbures de déshydratation.

5^o Enfin nous avons clos la discussion relative à ces carbures en établissant leur constitution.

Si tant est que l'on puisse mettre deux personnes d'accord, à moins d'établir qu'elles ont toutes les deux tort ou raison à la fois,... et c'est ce que nous espérons avoir montré.

J'ai jugé inutile de donner ici une bibliographie de l'état de la question au moment où nous avons entrepris ces recherches.

Le lecteur trouvera tous les renseignements relatifs aux sources et aux origines au cours du développement de cette étude, où il est en effet nécessaire de les citer à chaque instant.

Les exposer ici faisait donc double emploi.

Toutes ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Lyon, sous la direction de M. le Professeur Grignard.

C'est avec la plus respectueuse gratitude et la plus profonde admiration que je veux le remercier de m'avoir confié l'étude d'un sujet dont il avait déjà entrevu tout l'intérêt.

Il a été sans cesse l'animateur de ce travail. Quand je lui communiquais mes résultats et qu'il les commentait au tableau, la craie à la main, je voyais aussitôt apparaître l'hypothèse logique, l'explication probable et le moyen de la vérifier. Je retirais de nos entretiens un plan de travail et une ardeur nouvelle.

Aux maîtres Locquin et Job qui ont toujours témoigné à mon égard d'une encourageante bienveillance, je suis heureux d'adresser ici, un hommage respectueux et reconnaissant.

Qu'il me soit permis de remercier ici la Société Chimique des Usines du Rhône qui, en subventionnant ces recherches, m'en a grandement facilité l'exécution.

CHAPITRE PREMIER

ENOLISATION DE LA PULEGONE PAR LES COMPOSES ORGANO-MAGNESIENS

Généralités

Quand il prépara le méthylpulégène (1), par action de la pulégone sur l'iodure de méthylmagnésium, Rupe (2) remarqua que les produits de l'opération renfermaient une forte proportion de pulégone dont il ne put former un dérivé cristallisé d'une manière satisfaisante.

Peut-être était-il déjà en présence d'un mélange riche en énoL Le rendement en carbure ne dépassait pas 50 % de la quantité prévue par la théorie.

L'éthylpulégol ne fut obtenu par Saizew (3) qu'avec un rendement de 25 %. Les magnésiens allylés conduisent au contraire aux pulégols correspondants avec un rendement presque quantitatif. (Jaworski (4), Fersen (5)).

Reprenant les expériences de ces auteurs, nous sommes parvenus aux mêmes conclusions.

Pour expliquer les variations aussi considérables de nos rendements, il était naturel de supposer un deuxième mode d'action de la pulégone sur le réactif de Grignard. La quantité de cétone utilisée au cours de nos essais (60 % de la théorie), et la vivacité de la réaction ne permettent pas en effet d'attribuer la pulégone récupérée à une réaction incomplète. Si l'on admet au contraire qu'elle agit sur les composés organo-magnésiens simultanément

(1) Déjà préparé par M. Grignard. Thèse Lyon 1901 ; Ann ch. ph. (7) 1901 t. 24, p. 483.

(2) Beritchte 1912, t. 45, p. 1528.

(3) Journ. Soc. ph. chim. russe 1913, t. 45, p. 1571, d'après Z. B. 1910, 2, 1535.

(4) Journ. soc. ph. ch. russe 1908 t. 40, p. 785, d'après Beritchte (1909) t. 42, p. 435.

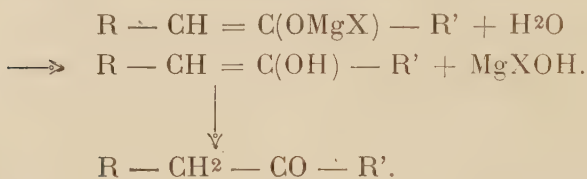
(5) Journ. soc. ph. ch. russe 1910 t. 42, p. 681, d'après Z. B. 1910, 2, 1535.

ment sous forme cétonique et sous forme énolique, sa présence à la fin de l'opération s'explique facilement.

La fonction émol = C(OH), possédant un atome d'hydrogène actif, se comportera vis-à-vis du magnésien comme un alcool tertiaire. Elle donnera un émolate, en même temps qu'un volume correspondant de carbure saturé sera mis en liberté.



La décomposition par l'eau du complexe magnésien met en liberté l'émol se tautomérisant plus ou moins rapidement en cétone



Différents travaux autorisaient cette hypothèse.

Sans parler des résultats déjà acquis sur les équilibres céto-énoliques, je rappellerai ici ceux qui mettent en évidence la formation d'un émolate magnésien (1).

M. Grignard reconnut que l'éther acétylacétique ne donne pas d'alcool tertiaire en réagissant sur un halogénure d'alcoylmagnésium. L'éther β cétonique se retrouve totalement à la fin de l'opération. Il ne réagit ni par sa fonction CO, ni par sa fonction éther sel COOR (2).

Cette anomalie peut s'expliquer dans le premier cas en admettant que la fonction cétone agit uniquement sous la forme énolique.

Quant à la non activité de la fonction éther-sel, elle demeure encore inexpliquée.

Depuis longtemps le dégagement de carbure saturé fourni par un magnésien a été utilisé pour doser le radical oxhydrile, ou plus généralement l'H actif. Reprise par M. Grignard lui-même (3),

(1) Cf. les intéressantes recherches de MM. Job et Reich sur les émolates zinciques. Bull. soc. chim. 1923., t. 34, p. 1414.

(2) C. R. (1902) t. 134, p. 849.

(3) Cf. Grignard et Tissier. C. R. (1904) t. 138, p. 835.

la méthode avait été étudiée avec différentes variantes par Zerewitinoff (1), puis par Hibbert et Sudborough (2).

Ainsi que nous le verrons, on ne peut pas doser ainsi la proportion d'énol préexistant dans la cétone mise en œuvre. En effet, le magnésien est un énolisant extrêmement énergique de sorte que l'on détermine l'énol existant et l'énol formé.

L'énolisation est souvent due au magnésien lui-même et varie avec celui-ci.

C'est ainsi que le camphre en solution dans l'éther, le benzène, etc., se présente uniquement sous la forme cétonique (3), mais l'action du réactif de Grignard le tautomérise partiellement (Bredt-Savelsberg (4).

Les résultats déjà acquis par différents savants laissaient également prévoir que la pulégone présenterait de grandes aptitudes à l'énolisation.

Arbusow (5) avait déjà préparé en 1908 l'éther méthylique de la forme érolique de la pulégone.

Klages (6) en faisant agir le pentachlorure de phosphore avait obtenu un monochlorure de la pulégone, qui est en réalité un

(1) Berichte (1902) t. 35, p. 3913 ; (1907) t. 40, p. 2023 ; (1908) t. 41, p. 2243 ; (1914) t. 47, p. 1659,

(2) Chemic. Soc. 19, p. 285 (1903), Z. B., 1, 402.

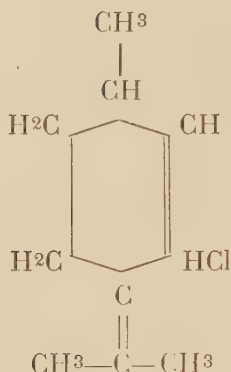
(3) Cf. aussi Bruhl. Berichte (1903) t. 36, p. 4272. L'auteur montre la tendance du camphre à s'énoliser, tendance qui augmente avec les dérivés mono alkylés ou par introduction de groupements acyles dans le groupe méthylénique du camphre.

(4) Journ. fur prakt. chem. (1924) t. 107, p. 65. L'étude de l'énolisation du camphre a été poursuivie parallèlement à la nôtre, et sans que nous en ayons connaissance, par Mme Bredt-Savelsberg. Nous la remercions bien vivement de nous avoir communiqué les résultats de ses intéressantes recherches et de nous avoir autorisés à poursuivre, dans une voie où elle avait la priorité. Notre première communication date du 18 Juillet 1924 (P. V. de la Soc. Chim. t. 35, p. 1081).

(5) Journ. Soc. ph. ch. russe (1908) t. 40, p. 646, d'après Z.B. 1908, 2, 1340.

(6) Berichte (1899) t. 32, p. 2564.

chlorure de l'énol =



Considérant l'action de la pulégone sur un magnésien, de ce point de vue nouveau, nous avons constaté qu'elle s'accompagne toujours d'un abondant dégagement de carbure saturé.

Son analyse montre qu'il s'agit bien du carbure correspondant au radical R du magnésien RMgX .

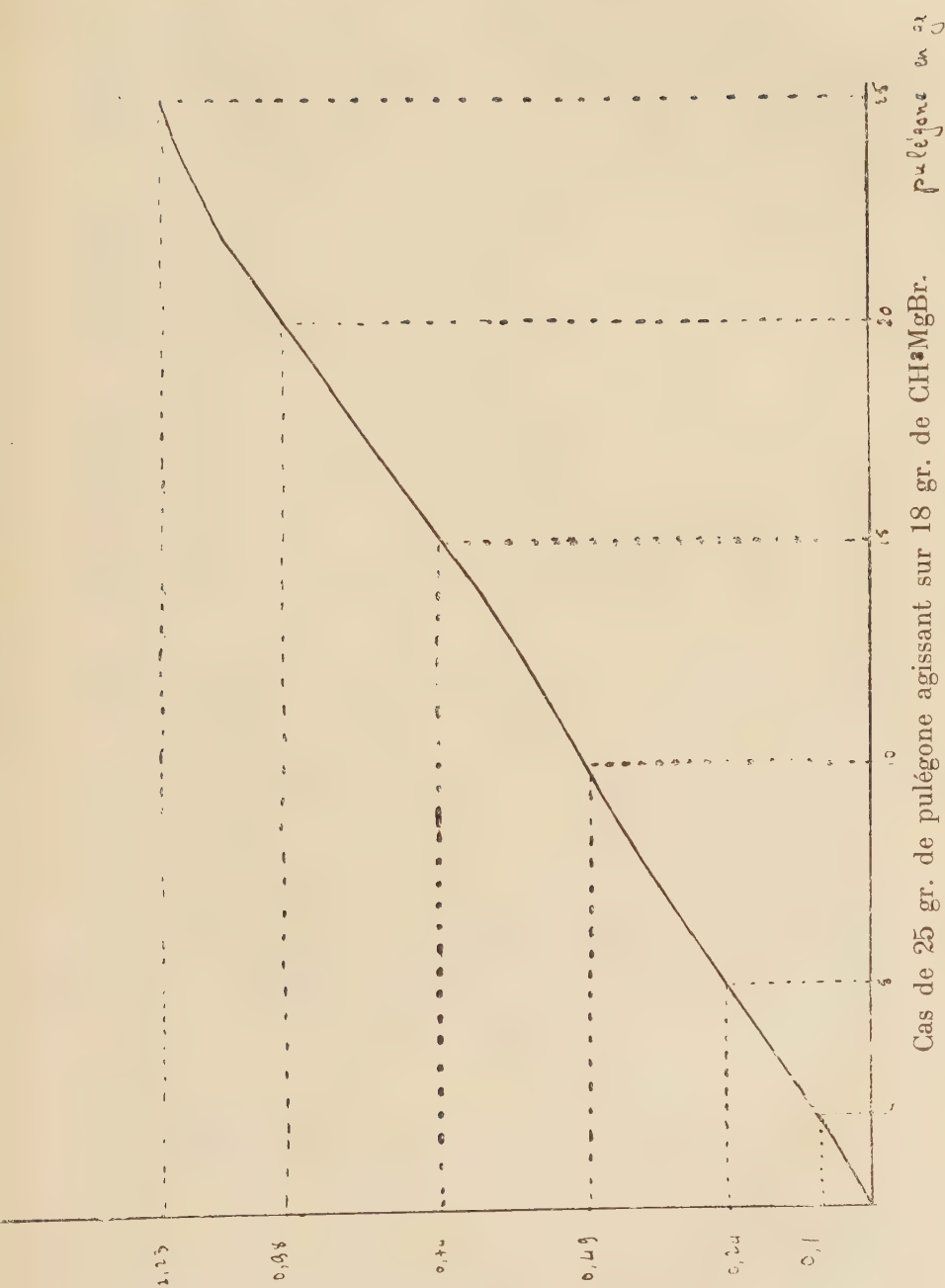
Il mesure, comme nous l'avons déjà dit, non pas la proportion d'énol contenu dans la pulégone, mais celle d'énolate formé au sein de la solution.

Différents halogénures d'alcoylmagnésium ont été expérimentés dans des conditions très variables de température et de concentration.

L'étude systématique de l'action énalisante des organomagnésiens sur la pulégone fut réalisée en étudiant l'influence :

- 1^o Du radical alcoyle R de l'organomagnésien ;
- 2^o De l'halogène X ;
- 3^o De la proportion des réactifs ;
- 4^o De la température ;
- 5^o De la concentration du magnésien dans l'éther ;
- 6^o De la durée de réaction.

Mais tout d'abord, j'ai jugé nécessaire de déterminer le débit du dégagement gazeux au cours d'une même opération, afin de fixer le mode opératoire qui rendra les résultats comparables entre eux.



Dans ce but, la pulégone, parfaitement anhydre est introduite goutte à goutte dans la solution étherée, à l'ébullition, du réactif de Grignard. Les premières portions déterminent une mise en route assez violente de la réaction et le carbure formé tend à se dissoudre dans l'éther.

Mais son ébullition amène bientôt le dégagement régulier du gaz. Quant un dixième environ de la quantité théorique totale de pulégone a été ajouté, l'équilibre est atteint. Il l'est d'ailleurs d'autant plus rapidement que la quantité d'éther contenue dans le ballon est plus faible.

Après les premières fluctuations inévitables, le volume de carbure dégagé, correspondant à une même quantité de cétone introduite, est constant jusqu'à la disparition du magnésien. L'énolisation est aussi importante à la fin de l'expérience qu'au début, alors que la pulégone se trouve en présence d'un formidable excès de réactif de Grignard. La courbe (page 9) traduit les résultats expérimentaux. On voit qu'elle se confond presque avec une droite.

Son coefficient angulaire diminue légèrement à la fin par suite de la diminution de la vivacité de la réaction.

Il est extrêmement important de remarquer que le dégagement de carbure est immédiat et indépendant d'un chauffage plus ou moins prolongé.

Les mesures peuvent donc s'effectuer rapidement et sont comparables entre elles, quelle que soit la fraction recueillie du gaz total dégagé. Il suffit d'en prélever au cours de l'opération le volume correspondant à une même quantité de pulégone, pour déterminer approximativement le rendement global en énolate formé.

I. Influence du radical de l'organomagnésien

Le mode opératoire sera décrit en détails aux « Compléments Techniques ».

Je formulerai simplement ici les remarques générales suggérées par l'ensemble des résultats.

J'ai expérimenté les bromures de :

Méthyl — éthyl — propyl — isopropyl — butyl — isobutyl — secondbutyl — tertibutyl — amyl — isoamyl — phényl — et benzyl — magnésium.

Voici les rendements en énolate, pour chaque magnésium mis en œuvre :

Magnésien de	R ^t %	Magnésien de	R ^t %
CH ³ Br	33	iso C ⁴ H ⁹ Br	54
C ² H ⁵ Br	47	second C ⁴ H ⁹ Br	100
n. C ³ H ⁷ Br	56	tert. C ⁴ H ⁹ Br	100
n. C ⁴ H ⁹ Br	59	iso. C ⁵ H ¹¹ Br	72
n. C ⁵ H ¹¹ Br	60	C ⁶ H ⁵ Br	41
iso C ³ H ⁷ Br	100	C ⁷ H ⁷ Br	44

Ils augmentent en même temps que le poids du radical. L'accroissement est très rapide pour les premiers termes, mais diminue ensuite et semble devenir insignifiant pour une concentration suffisante en carbone.

L'introduction d'un nouveau groupe CH² est sans influence sensible quand le radical R devient suffisamment lourd.

Mais la forme de la chaîne aliphatique, linéaire ou ramifiée, joue un rôle capital dans l'action énalisante des composés organomagnésiens, sans que nous puissions le définir d'une façon précise.

Si nous considérons en effet les bromures amyliques, une ramification de la chaîne augmente l'énolisation, mais c'est l'inverse qui a lieu avec les bromures de butyle.

Il est capital de remarquer que les radicaux secondaires et tertiaires déterminent, dans le cas des bromures, une énalisation quantitative.

Cette propriété facilitera beaucoup la préparation de la forme énolique libre de la pulégone.

Remarque. — Dans les expériences effectuées sur les magnésiens amylys et leurs homologues supérieurs, le dégagement gazeux ne peut pas être utilisé pour doser la proportion d'énolate

formé, puisque le carbure n'est pas volatil dans les conditions envisagées.

Elle a été déterminée d'après les quantités de pulégone, de benzène ou de toluène retrouvées à la fin de l'opération. Nous avons vérifié au préalable, dans le cas de carbure volatils, qu'il y avait bien correspondance entre le volume de gaz dégagé et la proportion de pulégone récupérée.

J'avais espéré obtenir une séparation quantitative de la pulégone au sein du produit brut final au moyen de sa combinaison bisulfite ou de son oxime. Mais ces combinaisons cristallisent difficilement, et comme l'a déjà remarqué Rupe (1), ont souvent la plus grande peine à se former avec la pulégone régénérée.

Il nous a donc fallu effectuer de longues et pénibles distillations fractionnées.

II. Influence de l'halogène de l'organo-magnésien

Si maintenant dans un magnésien RMgX , on remplace le brome par le chlore ou par l'iode, on constate, toutes choses égales d'ailleurs, que l'énolisation augmente dans le premier cas et diminue dans le deuxième. On peut donc classer les halogénures d'un même radical suivant leurs masses moléculaires. L'énolisation augmente quand celle-ci diminue.

Nous avons dressé le tableau d'énolisation pour tous les magnésiens expérimentés.

Magnésien de	R ^t %	Magnésien de	R ^t %
CH^3I	26	iso $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$	72
CH^3Br	33	iso $\text{C}^3\text{H}^7\text{Br}$	100
$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$	40	iso $\text{C}^4\text{H}^9\text{I}$	40
$\text{C}^2\text{H}^5\text{Br}$	47	iso $\text{C}^4\text{H}^9\text{Br}$	54
$\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$	50	sec. $\text{C}^4\text{H}^9\text{Br}$	100
n. $\text{C}^3\text{H}^7\text{I}$	45	tert. $\text{C}^4\text{H}^9\text{Br}$	100
n. $\text{C}^3\text{H}^7\text{Br}$	56	iso $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Br}$	72
n. $\text{C}^4\text{H}^9\text{I}$	45	$\text{C}^6\text{H}^5\text{I}$	35
n. $\text{C}^4\text{H}^9\text{Br}$	59	$\text{C}^6\text{H}^5\text{Br}$	41
n. $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{I}$	47	$\text{C}^7\text{H}^7\text{I}$	39
n. $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{Br}$	60	$\text{C}^7\text{H}^7\text{Br}$	44

(1) Berichte t. 45, p. 1528 (1912).

Nous n'avons eu qu'un seul chlorure entre les mains, le chlorure d'éthyle.

On voit que les iodures présentent des variations de pouvoir énolisant comparables à celles des bromures, mais l'écart est beaucoup moins sensible entre un chlorure et un bromure qu'entre un bromure et un iodure (1).

D'autre part les rendements en énolate de deux magnésiens de même radical, mais d'halogènes différents se différencient de plus en plus à mesure que le radical R croît.

Les iodures d'alcoyles secondaires possèdent comme les bromures une considérable exaltation du pouvoir énolisant, mais ils pourront être utilisés pour la préparation des pulégols tertiaires car l'énolisation n'est jamais quantitative.

Les halogénures de benzyl-et phénylmagnésium forment un groupe à part où les variations sont beaucoup moins accusées.

III. Influence des proportions de réactifs

D'après l'étude du dégagement gazeux au cours de la réaction (cf. p. 10), il apparaît déjà que les rendements en énolate sont indépendants des quantités de pulégone et de magnésien mis en présence.

En faisant également tomber goutte à goutte sur 0,5 molécule de magnésien des quantités différentes de pulégone depuis $1/20$ jusqu'à $1/2$ molécule, la proportion d'énolate formé est la même pour toutes les opérations.

Elle ne change pas non plus si les proportions sont inversées et la pulégone employée en excès.

IV. Influence de la température de réaction

La température a une influence très marquée sur l'énolisation qui diminue en même temps que la température de réaction s'abaisse.

C'est ainsi, par exemple, qu'à 0° nous avons pu préparer

(1) Mme Bredt-Savelsberg a observé la même gradation dans l'énolisation du camphre par les magnésiens. Journ. für prak., (1924) t. 107, p. 65.

l'isopropylpulégol à partir du bromure d'isopropylmagnésium avec un rendement de 30 %.

A 45°, l'énolisation aurait été totale et le rendement en alcool nul.

Mais cette influence diminue considérablement quand le poids du radical R augmente, ainsi qu'en témoignent les chiffres ci-dessous :

Magnésien de	Température	Rt% en émol
CH ³ Br	0	8
»	16	19
»	38	27
»	45	33
C ² H ⁵ I	16	37
»	45	40
iso C ³ H ⁷ Br	0	60
»	16	91
»	45	100
iso C ³ H ⁷ I	0	47
»	45	72
iso C ⁴ H ⁹ Br	15	50
»	45	54
n. C ⁵ H ¹¹ Br	0	58
»	45	60
C ⁶ H ⁵ Br	0	36
»	45	41

V. Influence de la concentration de la solution magnésienne

La concentration du magnésien au sein de l'éther détermine la température d'ébullition de la solution. Si le ballon où s'effectue la réaction n'est pas refroidi extérieurement, l'énolisation augmentera donc en même temps que la concentration.

Pour une même température, le rendement en pulégol tertiaire est augmenté par une forte dilution de la solution étherée. Il ne faudrait pas en conclure que l'énolisation a été moins importante. Elle reste absolument fixe.

Il se forme toujours, au cours de la réaction, une certaine quantité de produits de condensation. Celle-ci se produit aux dépens de l'alcoolate tertiaire, c'est-à-dire aux dépens de la fraction de pulégone qui a réagi sous forme cétonique. L'énolate n'est pas touché. En diminuant la concentration du magnésien, on affaiblit l'importance de la condensation. On augmente par conséquent le rendement en pulégol, mais sans que l'énolisation ait varié.

L'influence de la concentration, à température constante, a été étudiée en effectuant plusieurs essais à 0°. Je n'ai jamais constaté de variations sensibles du pouvoir énolisant.

Il n'y a pas non plus à tenir compte de la dilution de la pulégone introduite.

Essais A.

Température 0° Ether anhydre : 40 g. Magnésien : CH^3MgBr .

Magnésien en mol.	Rt %	Magnésien en mol.	Rt %
1/24	8	4/24	7
2/24	6	5/24	9
3/24	8	6/24	8

Essais B.

Temp. 0°. Ether anhydre: 40 g. Magnésien de : iso $\text{C}^3\text{H}^7\text{Br}$.

Magnésien en mol.	Rt %	Magnésien en mol.	Rt %
1/24	58	4/24	63
2/24	60	5/24	60
3/24	57	6/24	59

VI. Influence de la durée de réaction

J'ai déjà signalé (Cf. p. 10) que le dégagement de carbure saturé accompagne immédiatement chaque addition de pulégone. Si on continue à chauffer pendant un temps variable, le volume de gaz recueilli n'augmente pas.

L'énolisation est donc immédiate et n'est pas influencée par un contact plus ou moins prolongé des réactifs. Il en est de même si l'on fait varier la vitesse d'introduction de la pulégone.

Remarque. — Si maintenant nous comparons l'ensemble de nos résultats à ceux que Mme Bredt-Salvetsberg a obtenus à propos du camphre nous voyons qu'ils sont rigoureusement parallèles. Mme Bredt-Salvetsberg constate en effet que le pouvoir énohisant des magnésiens, vis-à-vis du camphre, augmente quand le poids du radical augmente et celui de l'halogène diminue. Elle trouve aussi un écart beaucoup moins sensible entre les pouvoirs énohisants des chlorures et des bromures, qu'entre ceux des bromures et des iodures. Enfin la température possède sur l'énolisation du camphre une influence analogue. Mais il importe de signaler que cette énohisation n'est pas immédiate et augmente avec la durée de la réaction. Ce n'est pas là le cas de la pulégone. On trouvera plus loin un essai d'explication de cette différence.

(1) Loc. cit.

COMPLÉMENTS TECHNIQUES

AU CHAPITRE PREMIER

Je donnerai ici quelques détails complémentaires sur les opérations effectuées. J'ai jugé bon de ne pas les incorporer au développement précédent afin de ne pas alourdir l'exposé des résultats.

Méthode rapide et approximative de dosage de l'énolate formé

Le dégagement gazeux produit par l'action d'un composé organomagnésien a été utilisé depuis longtemps pour déterminer la teneur en oxhydrile d'un composé quelconque (Zerewitinoff (1)).

Afin de ne pas être gêné par les vapeurs d'éther entraînées par l'hydrocarbure, certains auteurs (Zerewitinoff, Hibbert et Sudborough (2)), ont proposé de le remplacer par l'oxyde d'amyle ou la pyridine.

Mais nous n'avons pas tant pour but de doser l'énolate formé, que de déterminer le magnésien qui, dans les conditions expérimentales habituelles, donnera la plus forte ou la plus faible émolisation. Le solvant employé dans nos expériences a donc été l'éther anhydre. Le gaz est recueilli et mesuré d'après la technique conseillée par Zerewitinoff (3).

Un ballon de 250 cmc contient la solution de réactif de Grignard, formée à partir de 4 g. de magnésium, 40 g. d'éther anhydre

(1) Berichte (1902) t. 35, p. 3913 ; (1907) t. 40, p. 2023 ; (1908) t. 41, p. 2243 ; (1914) t. 47, p. 1659.

(2) Chemie. Soc. (1903) t. 19, p. 285, Z. B. 1904, 1, 402.

(3) Loc. cit.

et de l'halogénure d'alcoyle en léger défaut. Ceci ayant pour but d'éviter la présence d'halogénure en excès, dont les vapeurs seraient entraînées par l'hydrocarbure. Il serait alors très difficile de l'en purifier.

Le col du ballon porte une burette graduée en grammes de pulégone, un excellent réfrigérant vertical et un thermomètre plongeant dans la solution magnésienne.

L'extrémité du réfrigérant est mise en communication avec une burette de Bunte, un nitromètre de Lunge ou tout autre appareil de mesure des volumes gazeux. Un robinet R à trois voies permet de mettre le ballon en communication soit avec la burette, soit avec l'atmosphère.

On commence par chauffer le ballon au bain-marie jusqu'à douce et régulière ébullition de la solution magnésienne qu'il contient, et évacue l'air dilaté au moyen du robinet R.

Au bout d'une dizaine de minutes la température est constante. On établit alors la communication entre le ballon et l'éprouvette et on attend de nouveau une dizaine de minutes que l'équilibre soit bien établi.

On note soigneusement les niveaux de la colonne d'eau dans la burette et son vase communiquant.

La réaction est alors mise en route en faisant tomber quelques gouttes de pulégone au moyen de la burette. En raison de la pression qui s'établit dans l'appareil, celle-ci doit avoir une hauteur suffisante. Quand le volume de gaz recueilli est égal au triple du volume du ballon, on peut être certain que l'air est complètement expulsé.

On isole alors la burette du ballon, chasse le gaz qu'elle contient, rétablit la pression initiale, et recueille l'hydrocarbure produit par une certaine quantité de pulégone.

On arrête l'opération en attendant que la gaz se soit totalement dégagé, on rétablit la pression primitive et isole la burette.

Lavage du gaz et lecture de son volume.

Je me suis efforcé de recueillir toujours le même volume de gaz, de manière à rendre comparables les mesures et leurs erreurs. Je ne déterminai donc pas le volume de gaz correspondant à une

même quantité de pulégone, mais plutôt la pulégone correspondant, autant que possible, un même volume de gaz (200 cmc environ).

Chaque opération nécessite en tout 6 à 8 g. de pulégone (1) et dure une demi heure.

Le gaz est lavé dans la burette à l'eau de brôme et à la potasse. On le fait ensuite barboter lentement dans l'acide sulfurique concentré. On répète ces opérations jusqu'à volume constant et on le transvase finalement dans une éprouvette graduée retournée sur la cuve d'eau.

Après 12 heures de repos, on procède à la lecture de son volume. Si j'appelle :

V le volume du gaz mesuré sous la pression atmosphérique H, à la température t qui est aussi celle de l'eau de la cuve dont la tension de vapeur saturante est Ft,

Son volume ramené à 0° et 760 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ de pression sera donné par la relation :

$$V_{0,760} = V \cdot \frac{1}{1 + \frac{t}{273}} \cdot \frac{H - Ft}{760}$$

L'erreur relative de la mesure sera :

$$\frac{\Delta V_0}{V_0} = \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta}{H - Ft} \cdot \frac{H - Ft}{1 + \frac{t}{273}} + \frac{\Delta (1 + \frac{t}{273})}{1 + \frac{t}{273}}$$

On voit immédiatement que l'erreur commise sur V_0 résultera de celle commise sur V. Les erreurs de température et de lecture barométrique sont des facteurs de correction négligeables.

L'erreur faite sur V à deux origines :

1° Une erreur de lecture dans l'éprouvette graduée. Cette erreur peut atteindre 0,1 cmc. Elle est pratiquement négligeable par rapport à la deuxième.

2° Une erreur provenant de ce que le volume gazeux recueilli dans la burette n'est pas exactement le volume correspondant à la quantité de pulégone mise en œuvre.

Cette erreur est importante. Elle peut atteindre 7 à 9 cmc sur les 200 cmc recueillis, ce qui correspond à une erreur relative de 3,5 à 4,5 %.

(1) La pulégone était extraite par distillation de l'essence de menthe pouliot fournie par la maison Bernard-Escoffier de Grasse-Lyon. Elle a pour constantes : P.E 3 $\frac{\text{mm}}{\text{m}} = 74-76$ $n_D^{16} = 1,47026$. $d_4^{16} = 0,92$ (54).

Ce ne sont donc pas des dosages que nous effectuons, à proprement parler. Mais la précision de la méthode est suffisante pour une étude comparative des pouvoirs énolisants des différents magnésiens. De plus, elle est simple et rapide. C'est pourquoi nous l'avons préférée à toute autre (1).

Nous avons aussi étudié :

La vitesse du dégagement gazeux au fur et à mesure de la réaction, l'influence du radical et de l'halogène du magnésien, celles de la température et de la concentration.

Je donnerai ci-après, à titre d'exemple, le tableau des mesures effectuées pour déterminer les pouvoirs énolisants des différents magnésiens, à 45°. (*Voir tableau page 22*)

Cas des carbures non volatils et des réactions à basse température.

La détermination du rendement en énoi s'effectue par distillation fractionnée et séparation de la pulégone. Il arrive alors quelquefois que l'alcool tertiaire formé bouille très près de la pulégone. C'est le cas notamment des éthyl-et propylpulégols. Il n'est pas possible, dans ces conditions, d'effectuer leur séparation quantitative, même approximative.

Nous avons tourné la difficulté en formant l'éther-sel du pulégol, par action sur le complexe magnésien d'un chlorure ou anhydride d'acide organique ; les anhydrides butyrique et propionique sont particulièrement indiqués.

C'est qu'en effet l'éther-sel de l'énoi, instable, s'hydrolyse en acide et pulégone (régénérée à l'état énoïque). Il existe alors un écart suffisant entre le point d'ébullition de l'énoi et celui de l'éther du pulégol tertiaire, pour que leur séparation soit possible par distillation fractionnée.

(1) Je tiens à signaler la méthode employée par Mme Bredt-Savelsberg pour étudier l'énolisation du camphre.

Elle consiste à recueillir chaque fois la totalité du gaz dégagé et non pas une fraction seulement, et à la soumettre à une analyse quantitative. L'erreur commise est inférieure à 1%. Ce processus est nécessité par la durée du dégagement d'hydrocarbure (jusqu'à 40 heures).

Journ. für. prakt. chem. t. 107, p. 65 (1924).

Magnésien de	gr. pulégone	V	H	t	F _t	V _o	V _T ⁽¹⁾	$\frac{V_o}{V_T} = R'_{o/o}$
CH ³ Br	3,9	201,5	756,8	13	11,1	188,7	571,7	33
»	3,9	198,2	»	»	»	185,6	»	32
»	3,9	202	»	»	»	189,2	»	33
CH ³ I	4,9	208,5	745,3	14	11,9	191,4	722,4	26,5
»	4,9	204	»	»	»	187,3	»	25,9
C ² H ⁵ Br	2,7	197,5	753,6	13	11,1	184,2	397,8	46,5
»	2,7	201,3	»	»	»	187,6	»	47,2
C ² H ⁵ Cl	2,3	193	749,4	18	15,3	174,4	340	51
»	2,3	188	»	»	»	170,4	»	50
C ³ H ⁷ Br	2,28	200	750	14	11,9	184,8	336	55
»	2,2	200	»	»	»	184,8	324,2	57
C ³ H ⁷ I	2,6	179	752	16	13,5	163,8	376,5	43,5
»	2,6	189,4	»	»	»	173,2	»	46
iso C ³ H ⁷ Br	1,4	225,2	»	»	»	206	206,3	100
»	1,4	227,7	»	»	»	208,3	»	101
iso C ³ H ⁷ I	2	221,9	748,1	14	11,9	209,2	293,7	71
»	2	231,4	»	»	»	218,1	»	74
C ⁴ H ⁹ Br	2,3	212,1	»	»	»	200	340	59
»	2,3	213,9	»	»	»	200,8	»	59
C ⁴ H ⁹ I	2,8	195,2	755	16	13,5	181,5	412,6	44
»	2,8	204	»	»	»	189,8	»	46
iso C ⁴ H ⁹ Br	2,5	210	»	»	»	195,2	368,4	53
»	2,5	222	»	»	»	206,3	»	56
iso C ⁴ H ⁹ I	2,7	166,7	»	»	»	155	397,8	39
»	2,7	175,4	»	»	»	163,1	»	41
sec. C ⁴ H ⁹ Br	1,5	239,7	743	14	11,9	218,7	221	99
»	1,5	247	»	»	»	225,4	»	102
tert. C ⁴ H ⁹ Br	1,45	234,2	»	»	»	213,8	213,7	100
»	1,5	237,4	»	»	»	216,6	221	98

(1) J'appelle V_t le volume d'hydrocarbure que dégagerait la pulégone si elle agissait totalement sous forme énolique.

CHAPITRE DEUXIÈME

PRÉPARATION DE LA FORME ÉNOLIQUE LIBRE DE LA PULÉGONE

Généralités

Avant d'aborder l'exposé de nos résultats, jetons un rapide coup d'œil sur les travaux se rapportant à la question des énols et des équilibres céto-énoliques.

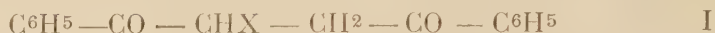
L'existence du mode d'action des cétones et surtout des éthers ξ cétoniques sous la forme énolique, est reconnue depuis longtemps. Nous avons déjà au début de cette étude signalé quelques résultats acquis par différents chimistes.

Tout d'abord le groupement $= C(OH)$ fut considéré comme une représentation ingénieuse permettant d'expliquer certaines réactions. On ne lui reconnaissait guère les propriétés spécifiques d'un individu chimique parfaitement défini.

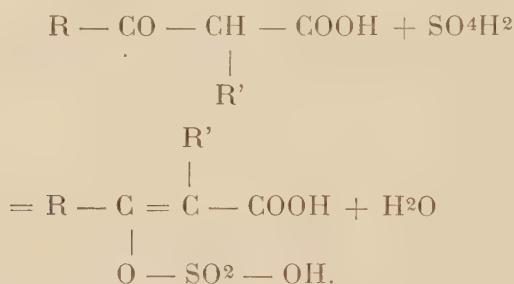
C'est ainsi que Paal et Sterne (1), admirèrent que les α et ξ halogène diphénacyles, préparés par action de l'éthylate de sodium sur l' ω halogène acétophénone, se présentaient probablement sous la forme énolique en même temps que sous la forme cétonique.

(1) Berichte t. 29, p. 2092 (1896) ; t. 32, p. 530 (1899) ; Z. B., 1896, 2, 872 ; 1899, 1, 839.

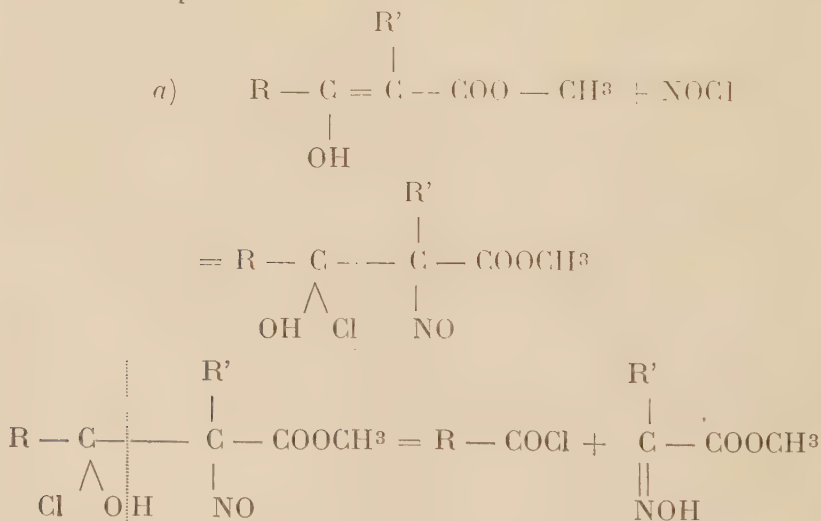
Les quatre formules suivantes leur parurent soutenables :



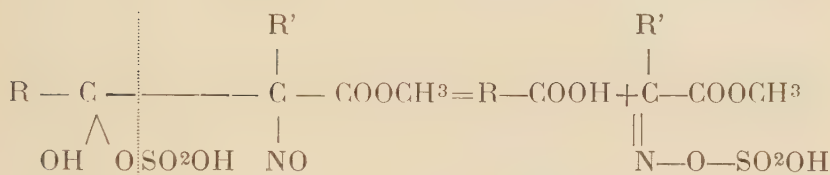
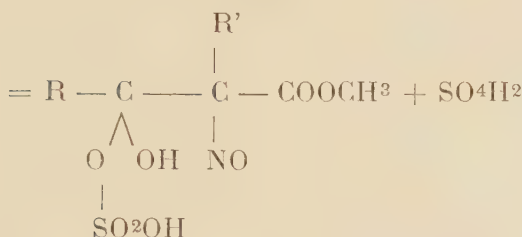
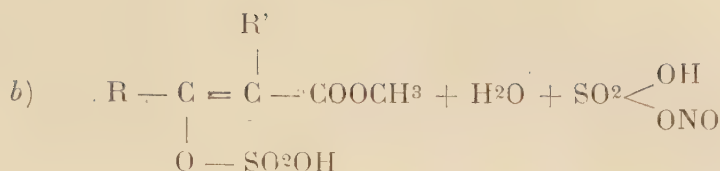
MM. Bouveault et Locquin (1) montrèrent que les éthers ou les acides β -cétoniques α -monosubstitués se dissolvent dans l'acide sulfurique, pour donner l'éther sulfurique acide de l'énol-isomère de l'acide β -cétonique.



C'est ainsi sous la forme énolique, que ces éthers ou ces acides réagissent avec le chlorure de nitrosyle ou les cristaux des chambres de plomb :



(1) Bull. Soc. Chim. t. 31, p. 1061 (1904).



Il était alors naturel de chercher à mettre en évidence les formes énoliques de cétones (ou d'aldéhydes) en préparant leurs dérivés.

C'est ainsi que Semmler (1) transforme le citronellal en acétate d'énol sous l'influence de l'anhydride acétique et de l'acétate de sodium. Cet acétate d'énol se transforme d'ailleurs, par chauffage en milieu acétique, en acétate d'isopulégol.

En 1908 (2), Mannich prépara les dérivés acétylés des formes énoliques des cétones suivantes :

cyclohexanone, les 3 méthylcyclohexanones, menthone, cyclopentanone, subérone.

L'énolisation, très difficile, de ces cétones nécessitait un chauffage en autoclave à 240° pendant 50 heures en présence d'anhydride acétique et d'acétate de sodium.

La pulégone fournirait, dans ces conditions, un dérivé acétylé, mis en évidence par son indice de saponification, mais il ne put être isolé à l'état pur.

(1) Berichte t. 42, p. 2016 (1909).

(2) Berichte t. 41, p. 564 (1908).

Quant à la carvone et au camphre, elles ne manifestèrent aucune aptitude à l'énolisation.

En isolant l'acétate énoïque de la butyrone, Mannich et Hancu (1) montrèrent que cette aptitude peut s'étendre à certaines cétones aliphatiques.

En saponifiant tous ces éthers-sels, les auteurs retrouvèrent toujours les cétones primitives et non pas les énoles.

Mais l'existence d'une forme tautomère du camphre avait déjà été admise par Claisen (2). Forster (3) crut l'isoler en 1901, mais il s'aperçut bientôt qu'il avait affaire à l'oxycamphène (4). Il eut toutefois plus de succès avec le camphre benzoylé dont il mit nettement en évidence la forme énoïque (5) à l'état libre et à l'état d'éther benzoïque.

Bien que les recherches de Mannich ne militent pas en faveur d'une facile énoisation de la pulégone, Arbusow (6) obtenait en 1908 l'éther méthylique de son éno.

Dans ce but, il la soumettait à l'action de l'éther orthoformique en présence d'une goutte d'acide sulfurique.

Mais par hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique, cet éther méthylique libère la pulégone primitive.

En résumé, si les éthers des énoles se préparent souvent avec succès, il n'en est pas de même de ces derniers. C'est dans l'influence tautomérisante de l'agent de saponification ou d'hydrolyse qu'il faut voir la cause de cet échec.

Dans ces dernières années, divers chimistes sont parvenus à isoler quelques formes énoïques.

Meyer et Schoeller (7) en distillant l'éther acétylacétique sous 2 $\frac{m}{m}$ de pression constatèrent que les premières gouttes de distillat renferment 98 % d'éno. Ils séparèrent de même quelques

(1) Berichte t. 42. p. 1054 (1909) ; t. 43, p. 1193 (1910).

(2) C. R. séances de l'Académie royale de Bavière, 1890, p. 456. Cf. aussi Ascham, études stéréochimiques (1895).

(3) Journ. Chem. Soc. t. 79, p. 644 (1901).

(4) Journ. Chem. Soc. t. 81, p. 265 (1902).

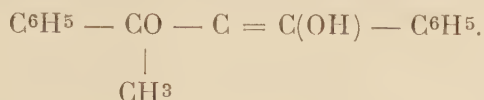
(5) Journ. Chem. Soc. t. 79, p. 987 (1901) ; t. 81, p. 265 (1902).

(6) Journ. Soc. ph. russe 1908 t. 40, p. 646, Z-B, 1908, 2, 1340.

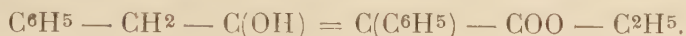
(7) Berichte t. 53, p. 1410 (1920) ; Z-B 1920, 3, 665 ; Berichte t. 54, p. 579 (1921) ; Z-B- 1921, 2, 898.

gouttes de l'énol de l'éther méthylique, de l'acide benzoylacétique.

Deux ans plus tard en 1922, Dieckmann (1) obtenait l'énol libre et pur du méthyldibenzoylméthane :



Celui de l'éther éthylique de l'acide α ν - diphénylacétique :



ainsi que celui de la méthyl-benzoylacétone.

En 1924, Grossmann (2) poursuivait les recherches de Meyer sur l'éther acétylacétique et l'acétylacétone, et étudiait l'équilibre, cétonc-énolate, en liqueur sodique.

Cet aperçu très sommaire de la question pourrait faire croire que la préparation d'une forme énolique libre et pure, est un petit jeu de hasard où la bonne étoile de l'expérimentateur joue le plus grand rôle.

En vérité, nous ne savons pas au juste comment évolue un équilibre céto-énol, et quelles sont les conditions de stabilité d'une forme plutôt que d'une autre. Ou plus exactement, si nous le savons dans certains cas particuliers bien étudiés, (éther acétylacétique par exemple (3), nous n'avons aucune règle générale pour nous guider dans la préparation d'une forme énolique.

C'est ainsi que, pendant longtemps, on a cru qu'un éther énolique devait toujours être précipité par l'ammoniaque (4). Puis on s'est aperçu que la précipitation dépendait de l'acidité de l'énol (5).

(1) Berichte t. 55, p. 2470 (1922).

(2) Zeit. physik. chem. t. 109, p. 305 (1924) ; Bull. Soc Chim. t 36, p. 1662 (1924).

(3) Rumeau, Bull. Soc. Chim. t, 35, p. 762 (1924).

(4) Hantzsch et Dollfus. Berichte t. 35, p. 243 (1902) ; Z-B- 1902, 1, 522.

(5) Knorr et Hoerlein, Z-B-. 1904 2, 1288.

On a de même recommandé de doser les énols en fixant le brôme (1) sur leur double liaison, ou en neutralisant par la soude N/10 leur hydrogène acide (2).

Mais les recherches ultérieures ont mis en évidence le rôle tautomérisant de ces agents (3). De toutes les méthodes chimiques proposées pour étudier les équilibres céto-énoliques (et nombreuses sont celles que nous passons sous silence), on peut dire qu'elles n'ont de valeur certaine que dans les cas très particuliers où elles ont été étudiées.

Il n'est donc pas surprenant que les formes énoliques aient le plus souvent échappé aux expérimentateurs. Mais en éclaircissant ce que je me permets de nommer « le maquis des énols », ils nous ont grandement facilité la préparation de celui de la pulégone.

Préparation de l'énol de la pulégone

Nous avons tout d'abord examiné si la pulégone, recueillie après décomposition par l'eau de son énoate magnésien et dissolution de la magnésie par l'acide acétique, n'était pas un mélange céto-énol.

Ses constantes physiques sont identiques à celles du produit primitif; elle ne présente aucune acidité, et il nous a été impossible de faire varier son indice de réfraction sous l'influence d'aucun réactif.

Elle donne avec la semicarbazide libre la semicarbazone caractéristique (P. F. = 172°).

Cette pulégone se confond donc identiquement avec la pulégone primitive, et ceci quel que soit l'organomagnésien employé.

Craignant une action tautomérisante de l'acide acétique, je lui ai substitué l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique comme

(1) Meyer. Loc. cit.

(2) Dimnoth-Berichte t. 35, p. 4041 (1902); Z-B- 1903, 1, 167; 1904, 2, 1227.

(3) Rumeau. Loc. cit.

dissolvant de la magnésie précipitée ; mais sans succès (1).

Au cours d'une préparation du méthylpulégène, Rupe, Schobel et Abegg (2) avaient dissous la magnésie par une solution de chlorure d'ammonium. Or la pulégone, qu'ils récupéraient mélangée au carbure, ne donnait que très difficilement une semicarbazone. Peut-être ces auteurs étaient-ils en présence d'un produit riche en énol ?

Répétant ces expériences, je n'ai retrouvé qu'une pulégone cétonique. Eviter l'emploi de dissolvants acides ou ammoniacaux, et extraire simplement à l'éther les produits de la réaction ne donne pas de meilleur résultat.

Nous avons alors attribué à la magnésie, ainsi qu'aux agents mis en œuvre pour la dissoudre, l'échec de nos essais.

Il est en effet fort probable qu'ils suffisent à provoquer la tautomérisation de l'énol mis en liberté.

Peut-être, au contraire, est-il impossible de l'isoler quelles que soient les précautions observées. Nous serions dans ce cas, si la forme cétonique pouvait seule exister, à l'état stable, dans les conditions normales de température et de pression. L'isolement de l'énol serait à priori impossible.

Nos recherches ont montré qu'il faut s'arrêter à la première hypothèse.

Afin d'éviter toute action tautomérisante de la magnésie, j'ai cherché à l'éliminer sous forme de sel, avant la décomposition par l'eau glacée de l'énolate magnésien.

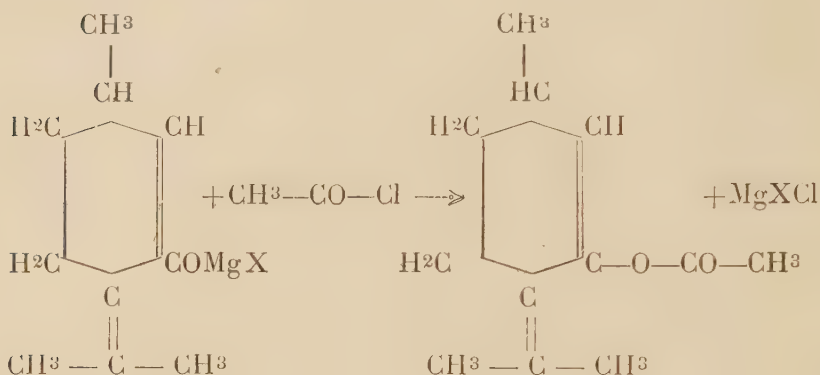
Si ce sel est soluble dans l'eau, sans une trop forte hydrolyse, on pourra séparer les produits de l'opération, tout en demeurant en liqueur non alcaline et aussi peu acide que possible.

Pour atteindre ce résultat, l'emploi des chlorures ou anhydrides d'acides organiques est tout à fait avantageux. En les faisant

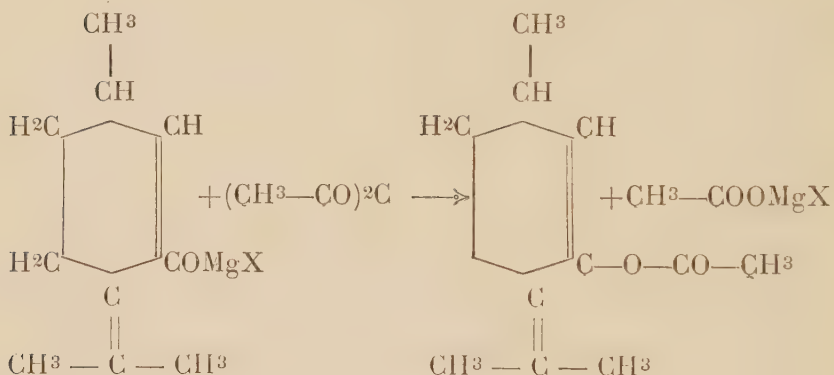
(1) Arbusow qui a hydrolysé par l'acide sulfurique l'éther méthylque de l'énol, a retrouvé la pulégone cétonique. L'influence tautomérisante des acides minéraux est donc une fois de plus mise en évidence. (Journ. Soc. ph. russe (1908) t. 40-, p. 646 ; Z-B- 1908, 2, 340).

(2) Berichte (1912). t. 45, p. 1528

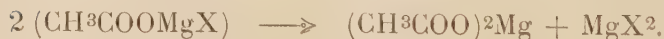
réagir sur la solution étherée de l'énolate magnésien, on produit la double décomposition suivante :



Ou bien :



Puis :



Quand on jette dans l'eau le contenu du ballon, les sels de magnésie se dissolvent. Deux cas se présentent alors :

1° L'éther sel de l'énol est stable.

2° Il est hydrolysé, et l'énol mis en liberté.

L'acide organique, libéré en quantité correspondante à l'énol, n'exerce pas d'action tautomérisante, si la solution est étendue et le produit rapidement neutralisé au bicarbonate de sodium et extrait à l'éther.

Nous avons ainsi expérimenté le chlorure de benzoyle, le chlorure d'acétyle et l'anhydride propionique.

Action du chlorure de benzoyle.

Le benzoate de l'énol étant parfaitement stable, c'est lui qui sera le produit final de l'opération.

C'est un corps solide, blanc, cristallisé, fondant à 230°. Il est insoluble dans l'éther à froid, légèrement soluble dans l'éther bouillant et soluble à 10% environ dans le benzène bouillant.

Si on le saponifie par la potasse alcoolique, on retombe sur la pulégone cétonique.

$$\text{Ind. sap.} \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé : 219.} \\ \text{Trouvé : 223.} \end{array} \right.$$

Analyse
pour $C_{17}H_{20}O_2$

$$\text{substance} = 0,2011 \text{ g.}$$

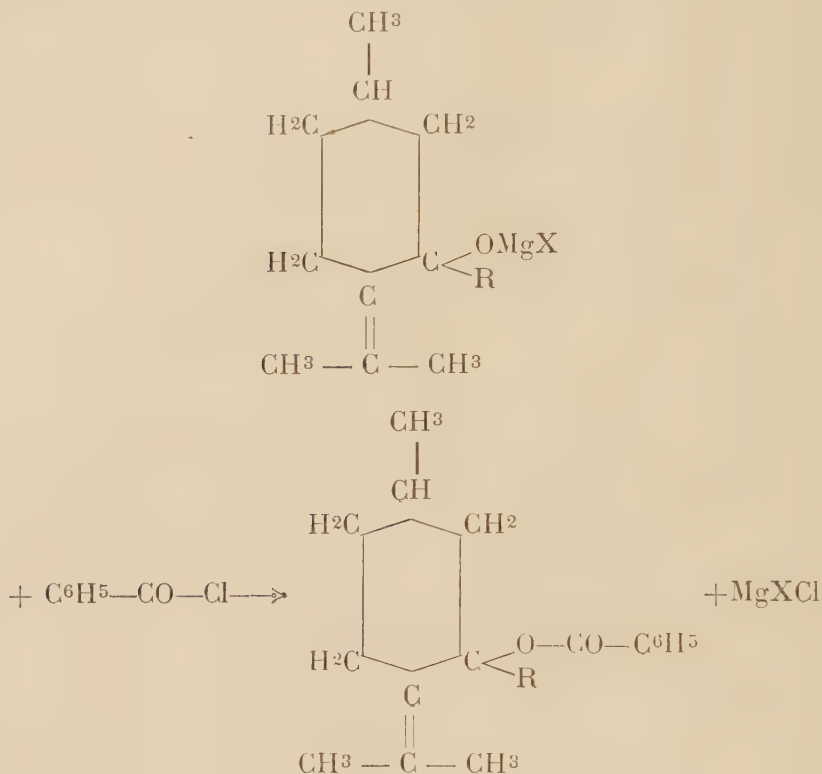
$$CO_2 = 0,5863 \text{ g.} \quad H_2O = 0,1421 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{20}O_2$
C%	79,57	79,68
H%.	7,85	7,81

Remarque. — Ce benzoate d'énol ne saurait être confondu avec le benzoate de pulégol tertiaire, formé par action du chlorure

de benzoyle sur l'alcoolate magnésien.



car nous l'avons obtenu dans les circonstances suivantes :

1^o En employant comme magnésien le bromure ou l'iodure de méthylmagnésium. On sait que le méthylpulégol est immédiatement déshydraté. Nous avons toujours retrouvé la quantité prévue de méthylpulégène. Il ne pourrait être question de former son benzoate.

2^o En employant comme magnésien le bromure d'isopropyle. L'énolisation est alors complète.

Action du chlorure d'acétyle,

Le chlorure d'acétyle réagit très énergiquement sur le complexe magnésien. Si ce dernier a été préparé à partir des bromures de méthyl ou d'isopropylmagnésium, ainsi qu'à partir de l'iodure de

méthylmagnésium, on n'a pas à prendre en considération la formation d'éther-sel du pulégol correspondant.

Après décomposition par l'eau, extraction à l'éther, lavage et séchage, il passe, à la distillation, du méthylpulégène et de l'énol, ou bien de l'énol seulement (cas du bromure d'isopropyle).

Une nouvelle rectification donne l'énol pur, passant à 79° 81° sous 3 $\frac{m}{m}$ (1). C'est un liquide incolore ayant perdu l'odeur âcre de la pulégone.

Il a pour constantes physiques :

$$n_D^{16} = 1,47690 \quad ; \quad d_4^{16} = 0,9087.$$

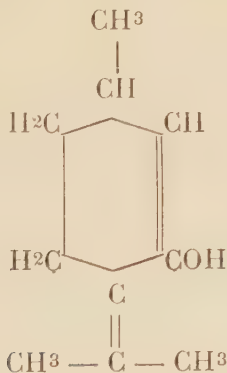
$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée pour l'énol : 46,76 ; pour la cétone : 45,82.} \\ \text{Trouvée : 47,25.} \end{array} \right.$$

La pulégone primitive avait pour constantes :

$$n_D^{16} = 1,47026 \quad ; \quad d_4^{16} = 0,9254.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 45,82.} \\ \text{Trouvée : 45,72.} \end{array} \right.$$

L'exaltation de la réfraction moléculaire de l'énol s'explique par la présence de deux doubles liaisons conjuguées en 2 et 4 (8) :



analyse
r CclH

$$\text{substance} = 0,2941 \text{ g.}$$

$$\text{CO}^2 = 0,8481 \text{ g.} \quad \text{H}^2\text{O} = 0,2784 \text{ g.}$$

(1) Le méthylpulégène passe à 44° sous 3 $\frac{m}{m}$.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{16}O$
C %	78,71	78,94
H %.	10,63	10,52.

Action de l'anhydride propionique.

Elle est en tout point comparable à celle du chlorure d'acétyle. Elle permet d'isoler directement la forme érolique dont le propionate est, par conséquent, hydrolysé par l'eau.

Les constantes du produit obtenu dans cette deuxième préparation sont :

$$n_D^{16} = 1,47688 \quad ; \quad \text{et} \quad d_4^{16} = 0,9085.$$

La forme érolique ainsi préparée est pure. Nous l'avons fait réagir sur une solution éthérée de bromure de méthylmagnésium. Le volume de carbure saturé recueilli correspond à une érolisation totale. Dans le cas de la pulégone primitive au contraire le rendement en érol ne dépasse pas 33 %. Le magnésien n'est donc pas un catalyseur de la réaction supposée :



car s'il tautomérisait comme tel un mélange riche en cétone jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint, il devrait tautomériser en sens inverse un mélange riche en érol.

L'érol pur est stable, en l'absence de tout agent chimique, et il l'est d'autant plus que sa pureté est plus grande.

Il présente la propriété d'être fluorescent à la lumière de la lampe de Wood tandis que la pulégone cétonique est inactive.

Les mélanges cétol-érols sont également fluorescents, mais ils perdent cette propriété quand l'érol s'est tautomérisé.

On peut ainsi déterminer facilement la vitesse de tautomérisation.

COMPLÉMENTS TECHNIQUES

AU CHAPITRE DEUXIÈME

I. Préparation du benzoate d'énol

Elle a été réalisée de la manière suivante.

Le magnésien a été formé à partir de 12 g. de magnésium dans 120 g. d'éther anhydre. On a utilisé :

1^o Le bromure de méthyle, qui était vaporisé et amené par un tube à dégagement au sein de l'éther recouvrant le magnésium. Les pertes inévitables (1) en bromure de méthyle ont nécessité l'emploi de 57 g. de ce réactif (théorie : 47,5 g.).

2^o Le bromure d'isopropyle : 63 g. (théorie 61,5 g.).

La pulégone a été ajoutée en défaut (60 g. au lieu de 76 g.) afin d'être assuré que sa transformation en énolate et alcoolate est bien complète. Nous l'avons fait réagir goutte à goutte, mais non diluée, sur le magnésien. La température de réaction est la température d'ébullition de la solution magnésienne (45°-42°). Après l'addition de la pulégone, il n'est pas nécessaire de chauffer le ballon une demi-heure au bain-marie comme on le recommande quelquefois. Je n'ai pas constaté que le chauffage agisse sensiblement et d'une manière favorable sur le rendement de l'opération.

L'addition du chlorure de benzoyle (dissous dans son volume d'éther anhydre) porte la solution à l'ébullition. On la maintient douce et régulière en réglant la vitesse d'introduction. Chaque goutte produit un précipité de sels de magnésium insolubles dans l'éther.

Le chlorure de benzoyle doit être employé en quantité théorique, calculée d'après la pulégone mise en œuvre et l'excès de magnésien.

(1) Ces pertes ont pour cause l'amorçage assez pénible de la réaction.

Aux 60 g. de pulégone, il correspond donc :

$$\frac{60}{152} \times 140,5 = 55,5 \text{ g ;}$$

Au magnésien en excès, il correspond :

$$\frac{1}{2} \left[0,5 - \frac{60}{152} \right] \times 140,5 = 7,4 \text{ g.}$$

soit au total : 62, 9 g. de chlorure de benzoyle.

Le ballon doit être agité énergiquement durant toute l'opération.

Son contenu est ensuite jeté dans l'eau glacée. Une huile noire et épaisse surnage. On la décante, on la lave à l'acide acétique 5%, puis au bicarbonate et à l'eau. Elle se présente alors sous la forme d'un produit brun clair et consistant.

C'est un mélange de goudrons et de benzoate d'énol. On le jette sur l'essoreuse et on entraîne les goudrons à l'éther et au benzène froids.

Il reste un produit blanc que l'on fait recristalliser, après dissolution dans le benzène bouillant et filtration à chaud.

Avec le bromure de méthylmagnésium, nous avons ainsi obtenu 27, 3 g. de benzoate en longues aiguilles blanches, soyeuses fondant à 230°.

Le rendement, calculé à partir de la pulégone primitive, est de 27°/° ; il est de 81 % à partir de l'énolate magnésien formé (1).

Avec le bromure d'isopropylmagnésium, on isole 68 g. de benzoate, correspondant à un rendement de 67 %. Comme l'énolisation était quantitative, le rendement de la réaction du chlorure de benzoyle sur l'énolate est donc moins élevé dans cette opération.

II. Préparation de l'énol libre

Les bromures de méthyl ou d'isopropylmagnésium conviennent particulièrement à la préparation de l'énol libre. Il faut, en effet, éviter la formation d'alcoylpulégol dont l'éther-sel rendrait difficile l'isolement de l'énol par distillation fractionnée.

(1) On sait que le pouvoir énolisant de CH_3MgBr est de 33%.

La formation de l'énolate est conduite comme précédemment à partir de 0,5 molécule de magnésien et 60 g. de pulégone.

Le chlorure d'acétyle ou l'anhydride propionique, réagissant très énergiquement, doivent être ajoutés très lentement et dilués de 4 ou 3 fois leur volume d'éther anhydre.

Il est nécessaire de refroidir énergiquement le ballon pendant l'opération. Une expérience effectuée à la température d'ébullition de la solution magnésienne n'a donné que des résines.

La quantité de réactif doit être calculée comme précédemment, et son emploi limité à la proportion théorique. Un défaut serait nuisible, par suite de la précipitation de magnésie qui accompagnerait la décomposition par l'eau du magnésien en excès.

Un excès de chlorure ou d'anhydride d'acide doit être également évité, surtout dans le premier cas. De l'acide chlorhydrique serait alors libéré, ce qui n'est pas sans présenter quelque danger pour la stabilité de l'énol. C'est pourquoi il est préférable d'employer l'anhydride propionique.

La réaction est terminée quand il ne se forme plus de précipité par addition de réactif, mais, comme le contenu du ballon devient rapidement pâteux, cet instant est presque impossible à saisir et il vaut mieux se guider par le calcul.

La masse est alors versée dans une solution saturée de bicarbonate de sodium refroidie par des fragments de glace. On décante la couche éthérée, extrait à l'éther, lave à l'eau jusqu'à neutralité et sèche sur l'écétate de sodium fondu.

La distillation de l'énol n'offre pas de difficulté dans les deux cas que nous avons considérés. La première opération (iso C^3H^7MgBr) en a fourni : 54 g. et la deuxième (CH^3MgBr) : 13 g.

Dans le premier cas, l'énolisation de la pulégone est totale. Le rendement en énol, c'est-à-dire le rendement de la décomposition de l'énolate par l'agent acide atteint 91 %.

Dans le deuxième, 33 % de pulégone seulement sont énoles. Le rendement est donc de 21 % à partir des 60 g. de cétone primitive et de 64 % à partir de l'énolate.

Remarque 1. — Il est prudent d'effectuer ces opérations à l'abri des vapeurs parasites. Les catalyseurs de tautomérisation

sont encore mal connus, mais l'influence du gaz carbonique, de l'ammoniac a déjà été signalée par Meyer (1).

Dieckmann (2) a recommandé d'effectuer la distillation d'un émol en présence d'une petite quantité d'acide phtalique comme stabilisant. Mais nous n'avons pas eu à faire usage de ce conseil.

La qualité du verre n'est pas sans influencer fortement la stabilité de l'émol. Meyer et Scheller (3) ont utilisé le quartz pour isoler l'émol de l'éther acétylacétique. Rumeau (4) a montré que les verres ordinaires activent la tautomérisation. Aussi toutes nos distillations ont elles été effectuées dans un appareil en pyrex américain qui nous a donné entière satisfaction. Il importe de conserver l'émol à l'abri de la lumière (5).

Remarque 2. — Si l'on n'a pas sous la main les bromures d'alcoyles indiqués, on peut parfaitement employer un halogénure quelconque. Toutefois il sera prudent de débarrasser les iodures de tout trace d'iode libre.

La formation d'alcoylpulégol et de son éther-sel, ne présente d'inconvénient qu'au point de vue de la séparation de l'émol par distillation fractionnée. L'éthylpulégol et son acétate, bouillant sensiblement au même point que l'émol, rendraient presque impossible sa purification. Mais les autres alcoylpulégols donnent des éthers qu'une rectification soignée permet d'éliminer. Cette opération est toujours longue et pénible et le rendement est abaissé par les nombreuses distillations fractionnées qu'il faut effectuer.

Nous donnons ci-dessous un tableau des différents échantillons, préparés à partir de magnésiens différents et de divers chlorures ou anhydrides d'acides. Leurs constantes physiques ont toujours présenté les mêmes valeurs, précédemment indiquées.

(1) Meyer. Loc. cit.

(2) Berichte (1922) t. 55, p. 2470.

(3) Berichte (1920) t. 53, p. 1410 ; (1921) t. 54, p. 579.

(4) Bull. Soc. Chim. (1914) t. 35, p. 762.

(5) Photograph. Korr. (1919) t. 56, p. 332 ; Z-B- 1920 (2) 5 II.

Magnés. de	Réactif	Rt % d'après la pulég. totale	Observation
CH ³ Br	CH ³ COCl	27	Enol tautomérisé au bout de 3 mois
»	(CH ³ CH ² CO) ² O	21	Enol encore stable après 10 mois
iso C ³ H ⁷ Br	CH ³ CO Cl	91	Enol tautomérisé au bout de 4 mois
»	(CH ³ CO) ² O	95	Enol stable après un an
»	(CH ³ CH ² CO) ² O	85	» » »
n. C ⁵ H ¹¹ Br	(CH ³ CH ² CO) ² O	52	Enol impur contenant un peu de pulégone. Evolue rapidement.

Vérification de la pureté de l'énol.

La pureté d'un échantillon a été vérifiée en le faisant réagir sur un organo-magnésien.

1,27 g. d'énol agissant sur un excès de bromure de méthylmagnésium ont dégagé 208,2 cmc de méthane.

$$\begin{array}{llll} \text{H} = 748,2 & t = 16^{\circ},8 & \text{Ft} = 14,4 & \text{D'où :} \\ & V_{0,760} = 188,2 & (\text{Théorie } 187,1). \end{array}$$

Le carbure recueilli est bien du méthane, car son analyse donne: pour le dosage de CH⁴ on a pris : 6,4cmc (I) ; 7,8 cmc (II).

$$+ \text{air} \quad : 106,4 \text{ (I) ; } 107,8 \text{ (II).}$$

Après l'explosion on a :

	Calculé	Trouvé
	—	—
Contraction I	12,8	12,7
II	15,6	15,6
Gaz carboniq. I	6,4	6,45
II	7,8	7,8

Remarque. — Un échantillon d'énol est d'autant plus stable qu'il est plus pur. Si on lui ajoute un peu de pulégone cétonique, on voit lentement s'abaisser l'indice de réfraction, et cela d'une manière continue.

Au bout d'un mois la tautomérisation est totale. La forme cétonique semble donc remplir le rôle d'un catalyseur de cette transformation.

CHAPITRE TROISIÈME

I. Propriétés de l'énol de la pulégone

Si les formes énoliques sont encore mal connues dans leur ensemble, à l'état pur, les équilibres céto-énols ont été étudiés à fond dans certains cas particuliers.

Mais ces travaux ne permettent pas de dégager de lois générales. Certains réactifs qui font évoluer un équilibre dans un sens, seront sans action sur un autre, ou bien le déplaceront en sens inverse.

C'est ainsi que l'ammoniac, qui accélère considérablement l'évolution de l'énol de la pulégone (de même que celui de l'éther acétylacétique (1)) a été recommandé par Hantsch et Dollfuss (2) pour précipiter quantitativement certains éthers énoliques, en donnant avec eux un sel ammoniacal insoluble.

Plus tard, Knorr et Hoerlein (3) montrèrent que cette précipitation par NH_3 n'est pas une propriété générale de la fonction énol, mais ne se manifeste qu'avec les énols suffisamment acides, et dont la vitesse de tautomérisation par NH_3 est beaucoup plus faible que celle de formation du sel ammoniacal.

Or ce n'est pas le cas de la pulégone. L'ammoniac tautomérise son énol purement et simplement.

Ainsi que l'a montré Rumeau (4), certains réactifs ont une action destructrice de l'énol, d'autres au contraire sont des stabilisants.

Nous avons eu l'occasion de vérifier quelques unes de ses

(1) Rumeau. Bull. Soc. Chim. (1924) t, 35, p. 762.

(2) Berichte. (1902) t. 35, p. 243; Z-B 1902, 1, 522.

(3) Z-B- 1904, 2, 1288.

(4) Loc. cit.

conclusions. C'est ainsi qu'une pulégone érolique impure, contenant moins de 2% de forme cétonique, demeure inaltérée pendant trois mois, en présence d'une trace de salicylate de méthyle ou de quinone. La tautomérisation d'un même échantillon témoin était totale au bout du même temps.

Nous allons passer en revue les principaux réactifs ayant sur l'érol une action marquée.

Action du brôme. — Le brôme a été recommandé par Meyer (1) pour doser les érols. Mais ce dosage présente de grandes difficultés. « Il est nécessaire d'opérer à 8 ou 10°, pour diminuer l'action tautomérisante du brôme, et d'ajouter immédiatement du 6 naphtol s'emparant de l'excès de brôme pour donner un composé stable. » (Rumeau).

Même en observant les plus grandes précautions nous n'avons jamais pu fixer sur l'érol de la pulégone plus de 91% de la quantité théorique de brôme. Celui-ci reste donc, même à 10°, un catalyseur de cétonisation. A la température ordinaire son pouvoir est considérable. Une simple trace suffit pour tautomériser complètement et immédiatement.

Action de l'iode. — Cet halogène n'agit que très lentement sur l'érol de la pulégone ; je l'aurais presque considéré comme inactif, si de nombreuses préparations d'érol, effectuées avec des magnésiens iodés, n'avaient abouti à des succès. Or, j'ai constaté que les iodures d'alcoyle utilisés comme matières premières, contenaient de petites quantités d'iode libre. Au contraire l'érol s'obtient sans peine, si l'iodure alcoolique est primitivement débarrassé de toute trace d'iode.

Action des acides. — Aux faibles concentrations les acides organiques n'ont pas d'influence sensible sur la stabilité de l'érol. Mais il n'en est pas de même des acides minéraux. Ce sont des « cétonisants » extrêmement énergiques, l'acide sulfurique surtout, et leur action explique pourquoi la décomposition de l'éther

(1) Loc. cit. Cf. aussi Auwers et Jacobsen. Liebigs Ann. 426, 161 ; 236. Z-B- 1922, 1, 635.

méthylique de l'énol de la pulégone n'a donné à Arbusow (1) que la forme cétone.

On voit également pourquoi l'emploi d'un anhydride d'acide organique est beaucoup plus avantageux dans la préparation de l'énol que celui d'un chlorure. Un excès de ce dernier donnerait de l'acide chlorhydrique, après décomposition par l'eau, dont l'influence tautomérisante pourrait se faire sentir si sa concentration est suffisante.

Action des bases. — Elles sont, de beaucoup, les tautomérisants les plus actifs et les plus dangereux, plus actifs que le brôme ou les acides, plus dangereux aussi car elles gardent leur néfaste activité aux faibles concentrations.

En solution alcoolique ou aqueuse, normale ou décijnormale, la transformation de l'énol en cétone est extrêmement rapide en leur présence.

Les carbonates de sodium ou de potassium possèdent, en solution à 10% environ, une activité beaucoup plus faible mais sensible.

Les bicarbonates ainsi que les carbonates alcalins anhydres sont indifférents.

La sensibilité de notre émol vis-à-vis des bases alcalines ne permet pas de le doser par formation de dérivé sodé ou potassé(2) Cette méthode ne peut s'appliquer qu'à la condition que la vitesse de tautomérisation soit infiniment plus faible que celle de formation du dérivé alcalin. Or, c'est justement l'inverse qui se produit.

L'ammoniaque amène en quelques heures la cétonisation complète de l'échantillon d'énol abandonné en sa présence. Mais une solution d'énol dans l'éther peut rester une demi-heure en contact avec une solution aqueuse d'ammoniaque (concentration inférieure à 3%) sans être altérée. Cette propriété nous permettra de préparer l'énol directement sans passer par l'intermédiaire d'un éther-sel.

(1) Loc. cit.

(2) Dimroth. Berichte (1902) t. 35, p. 4041 ; Z-B- 1903, 1, 167 ; 1904, 2, 1227.

La magnésie a attiré particulièrement mon attention en raison de sa précipitation, quand on décompose l'énolate magnésien par l'eau. C'est bien à elle qu'il faut imputer la tautomérisation de l'énol mis en liberté.

Exemple : 4 g. de forme énolique sont laissés en contact avec 0,3 g. de magnésie précipitée. Au bout de 10 minutes, je distille ; le produit obtenu a pour indice de réfraction et densité : $n_D^{16} = 1,47609$; $d_4^{16} = 0,9162$.

L'énol primitif avait pour constantes : $n_D^{16} = 1,47690$; $d_4^{16} = 0,9087$. Si l'on étudie la vitesse de tautomérisation, en suivant les variations de l'indice de réfraction, on peut dresser le tableau ci-dessous. On voit qu'elle passe par un maximum et décroît lentement :

Temps en Minutes	Indices de réfraction n.	Δn .
0	1,47690	81
10	1,47609	
20	1,47520	
30	1,47429	
40	1,47304	125
50	1,47209 ?	95 ?
60	1,47095	114
70	1,47042	53
80	1,47039	3
90	1,47039	0

Les constantes de la pulégone cétonique sont: 1,47026 et 0,9254.

II. Préparation directe de l'énol de la pulégone

L'étude précédente nous a montré la sensibilité de l'énol vis-à-vis des acides minéraux et des bases alcalines. Nous avons mis en évidence l'influence tautomérisante de la magnésie.

Pour isoler un énol par décomposition par l'eau de l'énolate magnésien, il faudra donc empêcher la précipitation de la magnésie tout en restant en liqueur aussi neutre que possible.

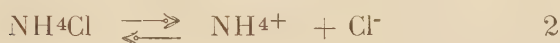
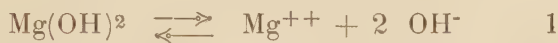
L'énolate a naturellement été formé à partir du bromure d'isopropylmagnésien. Il a été décomposé par une solution concentrée, glaciale de chlorure d'ammonium.

Dans une première opération, le complexe était versé lentement dans la solution. Une précipitation de magnésie apparaît bientôt, qu'il est impossible de redissoudre même dans une solution fraîche de chlorure d'ammonium.

L'opération n'a fourni que de la pulégone cétonique.

Dans un nouvel essai, la précipitation de magnésie a été totalement évitée en versant le composé goutte à goutte dans la solution de NH_4Cl continuellement agitée.

Mais on sait que la dissolution de la magnésie a lieu d'après le processus suivant :



L'ammoniaque étant une base peu dissociée, les ions OH^- et NH_4^+ s'unissent pour donner NH_4OH non dissocié. L'équilibre des réactions 1 et 2 se déplace vers la droite. Une nouvelle quantité de magnésie et de chlorure d'ammonium se dissocie en ions. La magnésie se dissout, mais, et c'est là le fait capital, la liqueur s'enrichit en ammoniaque.

Pour éviter une tautomérisation de l'énol, il est alors nécessaire d'ajouter quelques gouttes d'acide acétique, en même temps que l'on verse dans la solution le complexe à décomposer. Il faut neutraliser l'ammoniaque au fur et à mesure de sa formation.

Au bout d'un certain temps, on voit se produire un précipité de magnésie quand le magnésien tombe dans le chlorure d'ammonium.

Il est alors nécessaire de poursuivre sa décomposition au moyen d'une solution fraîche.

Pour traiter ainsi 0,5 molécule d'énolate il faut employer deux à trois litres de liqueur.

Le rendement est quantitatif.

L'énol obtenu ainsi a pour constantes :

$$n_D^{16} = 1,47688. \quad d_4^{16} = 0,9096.$$

Préparé par la méthode aux éthers-sels :

$$n_D^{16} = 1,47690. \quad d_4^{16} = 0,9087.$$

Il y a bien identité entre ces deux échantillons.

Nous avons appliqué cette nouvelle méthode à différents magnésiens. Elle nous a chaque fois permis d'isoler l'énol.

Bien que nous ayions éprouvé une certaine peine à la mettre au point, nous la préférons à notre première méthode car elle fournit l'énol avec un rendement quantitatif.

Pulégonénol.

Nous avons donc isolé à l'état libre et pur la forme énolique de la pulégone, et ceci par deux méthodes différentes. Alors que les énoles d'éthers β cétoniques, ou de cétones α — substituées par des radicaux négatifs, sont déjà connus dans quelques cas particuliers, celui de la pulégone est, croyons-nous, le premier énole de cétone simple préparé à l'heure actuelle.

Comme il bout à 79-81° sous 3 mm, c'est-à-dire, 5° environ plus haut que la pulégone cétonique et ne peut en être séparé par distillation fractionnée, il fallait, pour le préparer, éliminer complètement la forme cétonique des produits fixaux de la réaction. C'est ce que nous avons réalisé au moyen des anhydrides et chlorures d'acide. L'étude de la tautomérisation de cet énole par les agents chimiques, nous a permis de déterminer les précautions à prendre pour l'obtenir par décomposition directe de son énoate.

C'est un liquide incolore, dont l'odeur est voisine de celle de la pulégone cétonique, mais plus fine. Son indice est légèrement plus élevé et sa densité plus faible. Il est fluorescent à la lampe de Wood.

C'est le menthane diène — 2 — 4(8) Ol — 3, que nous proposons d'appeler plus simplement le pulégonénol.

CHAPITRE QUATRIÈME

GÉNÉRALISATION DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS

I. Préparation de l'énol de la menthone

Énolisation de la menthone. Généralités.

Nous avons pensé que les propriétés d'énolisation des composés organomagnésiens ne se manifesteraient pas seulement vis-à-vis de la pulégone.

Les recherches de Mme Bredt-Savelsberg (1), contemporaines des nôtres, ont déjà montré que le camphre subit, lui aussi, sous l'influence des magnésiens une énolisation partielle.

Hancu et Mannich (2), qui ont préparé les éthers benzoïques et acétique de l'énol de la menthone, n'ont pas isolé celui-ci à l'état libre.

En raison de la similitude de constitution, j'ai pensé qu'il était peut-être susceptible d'exister à l'état libre et stable

J'ai donc répété avec la menthone, et suivant la même technique, les expériences effectuées avec la pulégone.

Quand la menthone tombe goutte à goutte dans une solution étherée de réactif de Grignard, un dégagement de carbure saturé se produit aussitôt et met ainsi en évidence la formation d'une quantité correspondante d'énolate magnésien.

L'analyse indique que le gaz recueilli est bien l'hydrocarbure saturé, correspondant au radical R du composé magnésien.

(1) Journ. für prakt. chem. (1914) t. 107, p. 65.

(2) Berichte (1908) t. 41, p. 564 ; (1906) t. 39, p. 1594.

Mais on peut remarquer deux phases dans le dégagement gazeux. Tout d'abord une quantité quelconque de menthone produit aussitôt un certain volume de gaz.

Mais si on maintient la température du ballon au voisinage de 45° pendant quelque temps, on recueille lentement une nouvelle quantité d'hydrocarbure. Il y a là un phénomène comparable à celui que Mme Bredt-Savelsberg (1) a observé à propos du camphre.

La durée du dégagement gazeux observé avec la menthone est proportionnelle à la quantité de celle-ci, (elle peut être d'une heure pour 0,25 molécule) et diminue quand la réaction s'effectue à plus haute température.

En résumé, nous avons constaté :

1° Qu'une même quantité de menthone réagissant, toutes choses égales d'ailleurs, sur un même magnésien donne un volume constant d'hydrocarbure ;

2° Une partie de ce volume se dégage immédiatement quand la menthone tombe dans le magnésien ; elle est constante pour un même magnésien mais varie avec celui-ci ;

3° Plus la température est élevée, plus le volume gazeux augmente, et plus il est recueilli rapidement. L'énolisation croît par conséquent avec la température et atteint plus rapidement sa valeur limite.

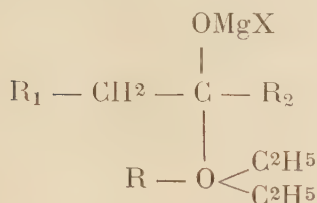
On pourrait supposer un instant que la dégagement immédiat d'hydrocarbure est dû à l'énol libre contenu dans la menthone. Le dégagement lent serait causé par une énolisation progressive de la forme cétonique.

Mais alors on ne s'explique pas pourquoi ce dégagement dépend du magnésien utilisé. Il est probable que le phénomène est complexe.

Le pouvoir énolisant des magnésiens peut s'expliquer facilement en faisant appel à la théorie de M. Grignard sur les

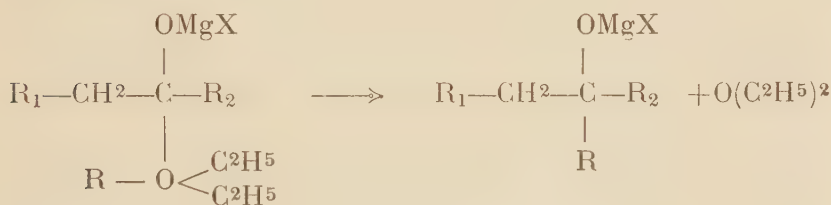
(1) Loc. cit.

oxoniums magnésiens. Le complexe oxonium :



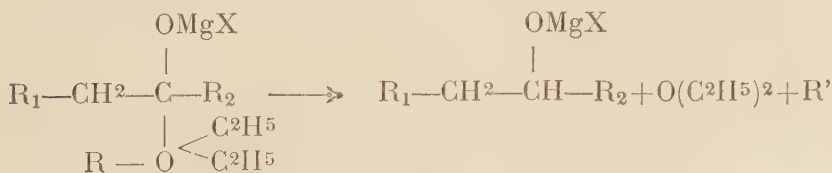
formé à partir de la cétone $\text{R}_1 - \text{CH}^2 - \text{CO} - \text{R}_2$ et du magnésien ROMgX , peut, en supposant qu'il n'y ait pas d'échange entre valences principales et secondaires, se dédoubler de trois manières différentes parallèles aux dédoublements des hydrates d'ammonium quaternaires.

1° Les deux radicaux qui se détachent de l'oxygène peuvent se souder entre eux. C'est la cas de la réaction normale conduisant à l'alcool tertiaire :

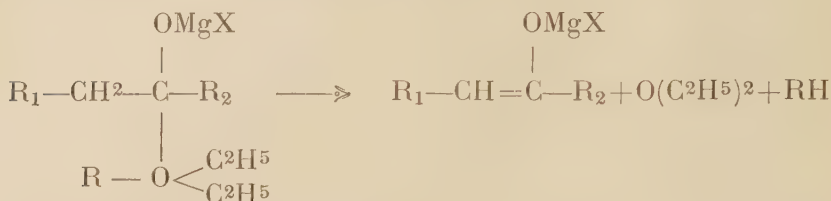


2° Ou bien les deux radicaux restent séparés, mais pour qu'ils soient stables il faut que l'un d'eux cède un atome d' H à l'autre. Deux cas peuvent alors se présenter :

a) L'H est cédé par le radical R du magnésien. On a le phénomène de réduction de la cétone considérée. Il se dégage un carbure éthylénique R' et on obtient l'alcool secondaire :



b) L'H est cédé par la cétone elle-même. Il se dégage un carbure saturé RH et on obtient l'énol :



Cette théorie prévoit et explique tous les modes d'action du réactif magnésien.

La coupure du complexe doit s'effectuer, dans le cas qui nous occupe, d'après les modes 1 et 2b (1) avec une vitesse et une proportion variables suivant le radical et l'halogène du magnésien mis en œuvre et suivant aussi la température de la réaction.

Nous avons vu qu'elle était immédiate avec la pulégone.

Dans le cas du camphre ou de la menthone, elle correspondrait au contraire à la deuxième phase du dégagement gazeux.

Le volume de carbure recueilli immédiatement après l'introduction de la cétone correspond peut-être à une certaine quantité d'énol libre, mais aussi, puisqu'il n'est pas constant, à une coupure immédiate du complexe.

Mais il semble difficile d'admettre l'existence d'un énol préexistant à l'état libre. Ni la pulégone (2), ni la menthone ne présentent d'anomalies de réfraction moléculaire et il est impossible de faire varier leurs constantes physiques en les soumettant à l'action des agents de tautomérisation.

Si on fait agir la menthone sur le réactif de Grignard et maintient un chauffage suffisant pour dégager la totalité de l'hydrocarbure libérable, on peut mesurer le pouvoir énalisant total du magnésien.

En comparant les quelques chiffres obtenus, on ne peut pas dégager un sens général de variation, comme c'était le cas pour la pulégone.

(1) Nous n'avons jamais constaté de phénomènes de réduction.

(2) La pulégone agissant sur un organozincique donne un dégagement régulier de gaz. (Cf. Iob et Reich (1923) Bull. Soc. chim., p. 1414.

Nous retrouvons bien la même gradation quand on passe du chlorure au bromure, puis à l'iodure. Mais quand le poids du radical alcoyle augmente, il n'y a plus de règle applicable. (1)

Alors qu'avec la pulégone, les bromures d'alcoyles secondaires possédaient un pouvoir énoisant quantitatif, on constate avec la menthone que le bromure d'éthylmagnésium énoise aussi fortement que celui de butyl secondaire.

Les propriétés énoisantes des magnésiens ne sont pas générales, quand à leur intensité, tout au moins.

La température influence l'énoisation de la menthone dans le même sens que celle de la pulégone.

La concentration du magnésien dans l'éther n'a pas d'influence spécifique sensible sur le rendement en énoate,

On trouvera aux compléments techniques le tableau des résultats obtenus avec les magnésiens expérimentés.

Forme énoïque libre.

Quand on veut préparer l'énoï de la menthone par action d'un chlorure ou anhydride d'acide sur son énoate magnésien, on se heurte à une difficulté provenant de la stabilité de l'éther-sel formé.

On sait en effet, que l'acétate de l'énoï de la menthone a déjà été préparé par Mannich (2) et se présente sous forme d'un liquide assez stable bouillant à 210- 222°.

Cependant, si nous entraînons à la vapeur les produits de décomposition du magnésien, après traitement par l'anhydride acétique, on peut parfaitement isoler de petites quantités d'énoï libre, provenant d'une hydrolyse partielle de son acétate.

Cet éther-sel, isolé et pur, évolue d'ailleurs à la longue et ne peut être conservé. Son indice de saponification diminue, son indice d'acide augmente. Il ne nous a pas été possible de déterminer la nature de cette transformation.

Le rendement atteint 40% de l'énoate magnésien traité.

(1) D'autant plus que les deux phases du dégagement gazeux rendent les opérations difficilement comparables.

(2) Berichte (1908) t. 41, p. 564 .

L'énol obtenu est beaucoup moins stable que ne l'était celui de la pulégone. Aussi, quand on le prépare, par la méthode directe, (décomposition de l'énolate par $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CH}_3\text{COOH}$) est-il nécessaire d'opérer rapidement si l'on veut éviter sa tautomérisation.

Il est naturellement prudent de la distiller dans un appareil en pyrex.

C'est un liquide incolore dont l'odeur est très voisine de celle de la menthone. Il bout à 75-77° sous 2 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ et a pour constantes physiques (1) :

$$n_D^{11} = 1,45987. \quad d_4^{11} = 0,893.$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée pour l'énol : 47,15 ; pour la cétone : 46,21.} \\ \text{Trouvée : 47,22.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$*

Substance = 0,1804 g.

$\text{CO}_2 = 0,5138$ g. $\text{H}_2\text{O} = 0,1909$ g.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$
	—	—
C%	77,69	77,92
H%	11,76	11,68

Vérification de la pureté de l'énol. — Pour vérifier la pureté de cet énéol, nous l'avons fait réagir sur le bromure de second. butyl-magnésium. On observe alors un dégagement immédiat et quantitatif d'hydrocarbure saturé, alors que la menthone, dans les mêmes conditions, ne subit qu'une énéolisation de 45%.

Il importe que cette opération soit faite immédiatement après l'isolement de l'énol, car il ne peut être conservé, même à l'abri de la lumière (2).

(1) Celles de la menthone primitive sont : $n_D^{11} = 1,45297$; $d_4^{11} = 0,8999$; P E = 68-70° 2 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ Rm : 46,24.

(2) Nous avons déjà signalé l'influence tautomérisante des rayons rouges et violets. Cf. Photograph. Korr. (1919) t. 56, p. 332 ; Z. B. 1920, 2, 511.

Instabilité de cet émol. — Si on l'abandonne à lui-même, on constate que son indice de réfraction reste constant pendant un quart d'heure environ, puis tombe très rapidement. La « cétonisation » est spontanée et totale. Sa vitesse est variable, suivant l'échantillon d'émol considéré, et d'autant plus rapide qu'il est moins pur.

A - 8° on peut fixer presque quantitativement deux atomes de brôme sur sa molécule. Aux basses températures, le brôme n'a donc pas d'action tautomérisante marquée, Il est probable que sa vitesse de fixation sur la double liaison est beaucoup moins diminuée par l'abaissement de température que ne l'est celle de tautomérisation.

Ce n'était pas le cas pour l'émol de la pulégone, car nous n'avons jamais pu fixer complètement la quantité théorique de brôme. Et cependant cet émol est de beaucoup le plus stable. Nous voyons par cet exemple combien il est encore impossible de fixer d'une manière générale les conditions de stabilité, ou plutôt d'instabilité, des formes émoliques à l'état libre.

En présence des alcalis, et des acides minéraux, l'émol de la menthone se tautomérise immédiatement. Il est un peu moins sensible à l'action de l'ammoniaque très étendue et de la magnésie.

II. Préparation de l'émol de la butyrone

Enolisation de la butyrone. Généralités.

L'aptitude de la butyrone à l'émolisation a été mise en évidence par Hancu (1), qui prépara l'éther acétique de son émol. Pour cela, il chauffait la cétone en autoclave, avec de l'anhydride acétique.

Si l'on fait réagir la butyrone sur le réactif de Grignard, celui-ci l'émolise, partiellement, Mais il y a une différence essentielle entre son mode de réaction et celui de la pulégone.

Celle-ci, nous l'avons vu, produit en tombant dans la solution magnésienne un dégagement gazeux immédiat et la durée de chauffage des réactifs en présence est sans influence sur le degré d'émolisation.

(1) Berichte (1909) t. 42, p. 1054 ; t. 43, p. 1193 (1910).

Tout se passe comme si l'énol préexistait dans la pulégone. Cette hypothèse ne correspond pas à la réalité puisque l'énolisation varie avec chaque magnésien, mais alors on peut dire que la réaction de coupure du complexe oxonium (1) est immédiate.

Avec la butyrone au contraire le dégagement gazeux se poursuit lentement et régulièrement après son introduction, qui ne produit aucune variation brusque du débit en hydrocarbure.

Tout se passe comme si l'énolisation s'effectuait par coupure lente et régulière du complexe oxonium, après la formation de celui-ci et non pas simultanément.

Dans le cas de la pulégone, le complexe serait très instable et se décomposerait au fur et à mesure de sa formation. Dans le cas de la butyrone, au contraire il posséderait une certaine stabilité et sa destruction s'effectuerait lentement. Comme l'énolisation n'est jamais totale, le complexe se décompose en même temps normalement, c'est-à-dire, avec séparation d'éther, pour donner l'alcoolate tertiaire.

Suivant les vitesses relatives de ces deux réactions, l'énolisation atteindra un degré plus ou moins poussé.

La proportion de magnésien en excès est, comme dans le cas de la pulégone et de la menthone, sans influence sur le rendement en énolate.

La pulégone et la butyrone s'énolisent donc suivant deux modes d'action tout à fait différents. La menthone les présente tous deux simultanément.

Le pouvoir énolisant d'un magnésien vis-à-vis de la butyrone se déterminera donc en chauffant le mélange réactionnel jusqu'à cessation de dégagement de carbure saturé (une heure environ pour 2 g. de cétone).

Quand le radical alcoyle du composé organo-magnésien augmente de condensation en carbone, le rendement en énol augmente considérablement, de 11% avec C^2H^5MgBr , il passe à 47% pour C^3H^7MgBr .

L'influence de l'halogène est semblable à celle que nous avons déjà observée à propos de la pulégone et de la menthone.

(1) Cf. p. 49.

Quant à la température, elle agit surtout sur la vitesse d'énolisation, mais très peu sur son rendement. A 10° par exemple, l'énolisation est excessivement lente, mais atteint, à peu de choses près, la même valeur qu'à 45°.

Forme énolique libre.

Quand on décompose l'énolate par le chlorure d'ammonium et l'acide acétique, on retombe toujours sur la cétone de départ. Même en observant les plus grandes précautions, nous n'avons jamais pu constater la présence d'un mélange céto-énol dans le produit final de l'opération.

L'énol est donc d'une instabilité extrême.

Nous avons alors cherché à hydroliser ses éthers sels. Le propionate permet bien de séparer un peu d'énol, mais, comme les points d'ébullition de l'énol et du propionate sont très voisins, il est impossible de les purifier.

L'hydrolise du butyrate de l'énol donne au contraire un produit pur (?). L'énol de la butyrone (1) bout à 152° sous 753 $\frac{mm}{m}$. Il a pour constantes physiques :

$$n_D^{11} = 1,42071. \quad d_4^{11} = 0,8107.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée pour l'énol : 35,45 ; pour la cétone : 33,45.} \\ \text{Trouvée : 35,66.} \end{array} \right.$$

Analyse Substance : 0,2502 g.

ou $C_{10}H_{16}O$ $CO_2 = 0,6725 \text{ g. ; } H_2O = 0,2779 \text{ g.}$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C_7H_{14}O$
C %	73,31	73,68
H %	12,34	12,28

Remarque. — Nous n'avons pas pu vérifier chimiquement la pureté de cet émol, car il est trop instable pour être mis en réaction. Quand on l'abandonne quelque temps dans la cuve du réfractomètre, on voit son indice diminuer rapidement.

La tautomérisation est totale au bout d'une demi heure.

(1) Les constantes physiques de la butyrone sont : $n_D^{11} = 1,40237$; $d_4^{11} = 0,8260$. PE : 144°. Rm : 33,55 (calculée : 33,45).

III. Préparation de l'énol de l'isopulégone

J'ai pensé que la stabilité de l'énol de la pulégone était peut-être due à la présence des deux doubles liaisons conjuguées de celle-ci. Aussi ai-je préparé l'énol de l'isopulégone dont la double liaison est en ϵ - ν du CO. Cet émol s'obtient sans difficulté. Il est parfaitement stable comme celui de la pulégone, bout à 81° sous 6 $\frac{m}{m}$ et possède les constances physiques suivantes (1) :

$$n_D^{14} = 1,46734 \quad d_4^{14} = 0,8966.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée pour l'énol : 46,76 ; pour la cétone : 45,82.} \\ \text{Trouvée : 47,07.} \end{array} \right.$$

Il donne avec un organo-magnésien le volume théorique d'hydrocarbure.

Analyse
pour $C_{10}H_{16}O$

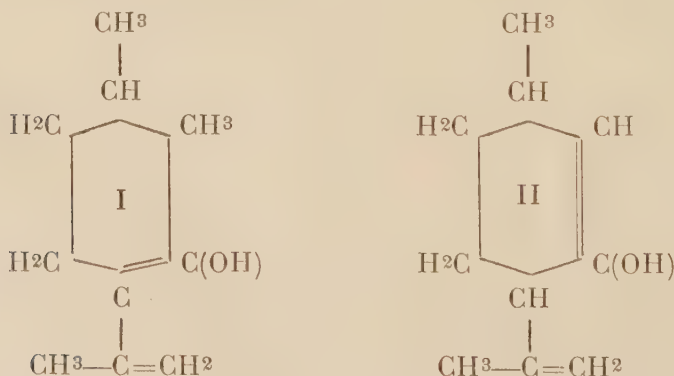
Substance : 0,2641.

$CO_2 = 0,7631$ $H_2O = 0,2514.$

D'où :

	Trouvé	Coaculé pour $C_{10}H_{16}O$
C%	78,81	78,94
H% .	10,58	10,52

Cet émol peut se représenter par l'une des formules de constitution suivantes :



(1) L'isopulégone était obtenue par saponification du bromhydrate de pulégone. Ses constantes ont pour valeur : PE_{5mm} 78°. ; $n_D^{14} = 1,46335$; $d_4^{14} = 0,9097$; $Rm = 46,05.$

Or l'exaltation de sa réfraction moléculaire n'est que de 0,3. Cette faible valeur ne semble pas correspondre à deux doubles liaisons conjuguées, car nous verrons que l'énol de la pulégone pure possède une exaltation de réfraction moléculaire de 0,64 (1) (Cf. p. 149).

Il est probable que la formule II correspond à la réalité et qu'il peut exister des énoles stables ne présentant pas de doubles liaisons conjuguées.

(1) L'énol de la pulégone de distillation à une exaltation de R_m de 0,49. La présence de 18% d'énol d'isopulégone (Cf. p. ...) abaisse donc la réfraction moléculaire. Il est donc probable que ce dernier émol ne possède pas de doubles liaisons conjuguées. Il serait cependant imprudent de conclure absolument l'exaltation de la R_m n'étant pas un critère absolu, surtout quand il s'agit d'apprécier son ordre de grandeur.

COMPLÉMENTS TECHNIQUES

AU CHAPITRE QUATRIÈME

I. Énolisation de la menthone

Quand on recueille l'hydrocarbure dégagé par l'énolisation de la menthone, il y a lieu de distinguer entre le volume produit par la réaction immédiate et le volume total correspondant à l'énolisation maximum.

Le premier diminue quand le poids du radical R de l'organo-magnésien augmente. Dans une opération rapidement conduite, avec une décomposition du complexe effectuée après l'introduction de la menthone, et alors que la réaction paraît terminée, on constaterait que l'énolisation est plus importante avec les magnésiens légers qu'avec les magnésiens lourds. C'est le cas des opérations effectuées sans précautions spéciales et suivant la technique habituelle.

Mais si on prend soin de recueillir la totalité du carbure libérable en prolongeant le chauffage le temps nécessaire, on mesure le pouvoir énolisant total du magnésien et on constate qu'il augmente en même temps que le poids du radical R.

Le tableau ci-dessous rassemble nos résultats. Ils concernent l'énolisation maximum que l'on peut obtenir en maintenant le chauffage à 45°.

Magnésien de	gr. menthone	V	H	t	Ft	V _{0,760}	V _T	$\frac{V_{0,760}}{V_T} = \% \text{énol}$
C ² H ⁵ Cl	2	153	755	13	11,1	139,7	291	48
C ² H ⁵ Br	1,5	106	748	»	»	98,1	218	45
C ² H ⁵ I	1,5	65,9	749	14	11,9	60,8	»	28
C ³ H ⁷ Br	2	143	753	13	11,1	133,2	291	47
n. C ⁴ H ⁹ Br	1,8	127	»	14	11,9	165,9	261,8	63
sec. C ⁴ H ⁹ Br	2	143,5	741	»	»	130,9	291	45

La préparation de l'énol de la menthone est en tout point identique à celle de l'énol de la pulégone.

La menthone est introduite assez rapidement dans la solution magnésienne. (60% de la quantité théorique). On chauffe deux heures au bain-marie.

La décomposition du complexe magnésien fut effectuée par une solution glaciale de chlorure d'ammonium suivant le procédé indiqué p 44.

La réaction fournit une forte proportion de produits de condensation qui se forment toujours aux dépens de la fraction de menthone réagissant sous forme cétonique. Le rendement en alcool tertiaire correspondant s'en trouve si fortement abaissé que nous n'avons pas pu l'isoler à l'état pur dans la plupart des cas.

Cependant avec l'iodure d'éthylmagnésium, nous avons pu obtenir avec un rendement de 18% le méthyl-1 éthyl-3 isopropyl-4 cyclohexanol-3. C'est un liquide incolore, visqueux, d'une faible odeur menthée, qui bout à 115° sous 23 $\frac{m}{m}$. On a :

$$n_D^{12} = 1,4696. \quad d_4^{12} = 0,9077.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : } 56,75. \\ \text{Trouvée : } 56,5. \end{array} \right.$$

Analyse
pour $C_{12}H_{24}O$

Substance : 0,3121 g.

$CO_2 = 0,8938$ g. $H_2O = 0,3688$ g.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{24}O$
	—	—
C%	78,11	78,26
C%	13,13	13,04

Cet alcool se déshydrate facilement pour donner, avec un rendement de 65%, le : méthyl-1, isopropyl-4, éthényl-3, cyclohexane (1).

(1) Nous supposons que la déshydratation s'effectue nucléairement. Mais elle peut, avec autant de vraisemblance, être intranucléaire,

C'est un liquide incolore, mobile, d'une légère et agréable odeur menthée. Il bout à 192-193° à la pression normale. Ses constantes physiques ont pour valeur :

$$n_D^{11} = 1,46553. \quad d_4^{11} = 0,8379.$$

$$R_m \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 54,84.} \\ \text{Trouvée : 54,82.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour C₆H₈*

Substance : 0,2215.
CO₂ = 0,7027 H₂O = 0,2625.
D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹² H ²²
C %	86,52	86,74
H %	13,17	13,26

II. Enolisation de la butyrone

Le pouvoir énolisant des magnésiens vis-à-vis de la butyrone se détermine comme pour la menthone.

Après l'introduction d'une petite quantité de butyrone (3 à 6 g.) au sein d'un excès de réactif de Grignard, on maintient la solution à douce ébullition jusqu'à fin de dégagement gazeux (3/4 d'heure à une heure environ).

Avec certains magnésiens (C²H⁵MgBr par exemple), celui-ci commencé dès que la butyrone entre en contact avec lui. Avec les magnésiens plus lourds (C³H⁷MgI), il n'apparaît qu'au bout de quelques instants de chauffage.

La plus ou moins grande stabilité du complexe oxonium détermine vraisemblablement ces différences.

Mais dans aucun cas, nous n'avons observé de variation d'intensité de l'énolisation au cours de l'opération. Le plus ou moins grand excès de réactif magnésien n'influe pas non plus sur elle.

Nous n'avons effectué qu'un petit nombre de mesures.

Le magnésien était toujours formé à partir de 4 g. de magnésium et 40 g. d'éther. La température de la réaction était de 42-45°.

Magnésien de	gr. butyron	V	H	t.	Ft	V _{0,760}	V _T	$\frac{V_{0,760}}{V_T} = \% \text{énol}$
C ² H ⁵ I	5	54	740,5	16	13,5	49	982	5
C ² H ⁵ Br	6	141,7	746	15	12,7	129,6	1178	11
C ² H ⁵ Cl	6,5	240	740,5	16	13,5	217	1277	17
n. C ³ H ⁷ I	3	197,4	751	14	11,9	182,6	589	31
n. C ³ H ⁷ Br	2	202	746	15	12,7	184,7	393	47
iso C ³ H ⁷ Br	2,8	179,5	753	16	13,5	165	550	30

La préparation de l'éther-sel de l'énol doit être conduite avec précaution.

Le chlorure, ou mieux l'anhydride d'acide, en léger défaut par rapport à la théorie, est introduit très lentement en agitant constamment.

En raison de la vivacité de la réaction, il est prudent de le diluer de 3 ou 4 fois son volume d'éther.

Le ballon doit être refroidi énergiquement pour éviter une résinification. Après décomposition par l'eau, on isole à la distillation l'éther de l'énol.

Quant à l'alcool tertiaire, correspondant à la réaction magnésienne normale, il est toujours déshydraté et complètement résinifié par l'action de l'agent acide.

Il est curieux de remarquer que les énoles magnésiens, est-ce en raison de la double liaison ?, résistent parfaitement à la déshydratation alors que les alcoolates sont détruits.

Propionate d'énol de la butyron.

Nous avons ainsi préparé le propionate d'énol de la butyron, par action de l'anhydride propionique sur l'énoles formé à partir du bromure de propyle.

40 g. de butyron ont fourni 24 g. d'éther-sel.

Le rendement, calculé à partir de la butyron est donc de : 39% ; calculé à partir de l'énoles (énolisation : 47%) il est de 80%.

C'est un liquide incolore noircissant à la longue et d'odeur agréable.

Il bout à 158° sous 750 $\frac{m}{m}$. On a :

$$n_4^{11} = 1,43852 \quad ; \quad d_4^{11} = 0,9225.$$

$$\begin{array}{ccc} Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 48,2} \\ \text{Trouvée : 48,4} \end{array} \right. & I. S. \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé : 329.} \\ \text{Trouvé : 329.} \end{array} \right. \end{array}$$

*Analyse
pour C et H*

$$\begin{array}{ll} \text{CO}_2 = 0,4173 \text{ g.} & \text{Substance : 0,1621 g.} \\ \text{H}_2\text{O} = -0,1559 \text{ g.} & \end{array}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁸ O ²
C%	70,21	70,58
H%	10,69	10,58

Butyrate d'énol de la butyrone.

Le butyrate, préparé de la même façon (rendement à partir de la butyrone 26 %, à partir de l'énolate : 55 %) bout à 155-170°. Il a pour indice de réfraction et densité :

$$n_D^{11} = 1,43842 \quad d_4^{11} = 0,933.$$

$$\begin{array}{ccc} Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 52,8} \\ \text{Trouvée : 52,9} \end{array} \right. & I. S. \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé : 304.} \\ \text{Trouvé : 310.} \end{array} \right. \end{array}$$

*Analyse
pour C et H*

$$\begin{array}{ll} \text{CO}_2 = 0,6976 \text{ g.} & \text{Substance : 0,2658 g.} \\ \text{H}_2\text{O} = -0,2636 \text{ g.} & \end{array}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹¹ H ²⁰ O ²
C%	71,58	71,73
H%	11,02	10,86

Ces éthers de l'énol de la butyrone sont des liquides mobiles, noircissant à l'air et à la lumière. Ils ne peuvent pas être conservés et se transforment en produits noirs, d'odeur piquante possédant un indice d'acide qui augmente avec le temps.

Saponifiés par les alcalis ils mettent en liberté la butyrone primitive.

Hydrolise du propionate et du butyrate de l'énol.

La distillation du propionate en présence d'une solution aqueuse d'acide acétique à 10% détermine son hydrolise avec mise en liberté de l'énol. Cette décomposition n'est jamais totale après une seule distillation.

Au bout de six opérations répétées on constate :

1^o Que le point d'ébullition du produit (extrait à l'éther, lavé et séché), qui baissait après chaque distillation, reste fixe ;

2^o Que l'indice de réfraction, qui diminuait après chaque distillation, reste fixe. Les variations de sa valeur sont d'ailleurs très peu considérables.

3^o Que la densité, qui baissait après chaque distillation, reste également fixe. Sa variation est beaucoup plus marquée.

Le produit isolé finalement, lavé à l'eau et séché à l'acétate de sodium fondu, bout à 152-154° (tandis que le propionate primitif bouillait à 158°).

Il a pour constantes physiques :

$$n_D^{11} = 1,43171 \qquad d_4^{11} = 0,8107.$$

Mais nous n'avons pas là l'énol libre et pur car ce corps possède un indice de saponification (I. S. = 26) qui, quoique faible, n'en correspond pas moins à 8% de propionate environ.

L'hydrolise n'est donc pas totale, et, comme 6^o seulement séparent les points d'ébullition de l'énol et de son éther, il est impossible de les séparer complètement.

Le butyrate d'énol, en raison de son point d'ébullition plus élevé (165-170°) permet de tourner heureusement la difficulté.

Nous avons opéré comme suit :

20 g. d'éther-sel sont placés dans un ballon de 100 cmc en présence de 10 g. d'eau distillée additionnée de 0,5 à 1 g. d'acide acétique cristallisable.

On chauffe au réfrigérant à reflux un quart d'heure environ. On décante, jette la couche aqueuse (extraite au besoin à l'éther)

et distille. On recueille 5 à 10 gouttes de distillat seulement (1). Le contenu du ballon est alors soumis à un nouveau traitement identique au précédent, et ainsi de suite.

Les portions de tête de chaque distillation sont réunies, lavées jusqu'à neutralité aux indicateurs, et séchées.

Au bout de 10 opérations nous avons séparé 2 g. d'énol débarrassé d'éther-sel car son indice de saponification est nul.

Le rendement de l'hydrolyse atteint 16%.

Ethylidipropylcarbinol.

L'action de la butyrone, sur le bromure d'éthylmagnésium nous a donné l'éthylidipropylcarbinol avec un rendement de 38%. Ne l'ayant pas trouvé décrit dans la littérature nous donnons ici ses constantes physiques :

C'est un liquide incolore et mobile. On a :

$$P.E_{748} = 174^{\circ} \quad n_D^{11} = 1,43703. \quad d_4^{11} = 0,8385.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 45,05.} \\ \text{Trouvée : 44,99.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour $C_{11}H_{20}$*

$$\begin{array}{ll} \text{Substance : 0,2571 g.} \\ CO_2 = 0,7042 \text{ g.} & H_2O = 0,643 \text{ g.} \end{array}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C_9H_{20}O$
C %	74,66	75,00
H %	27,79	27,77

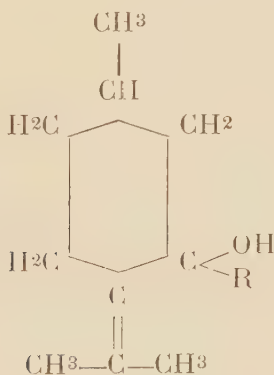
(1) Cf. Méthode de Meyer pour isoler l'énol de l'éther acétylacétique. Berichte. (1920) t. 53, p. 1410.

CHAPITRE CINQUIÈME

PRÉPARATION DES ALCOYLPULÉGOLS

Par l'expression alcoypulégols tertiaires, ou simplement alcoypulégols, nous entendons désigner les alcools obtenus par action d'un composé organomagnésien sur la pulégone.

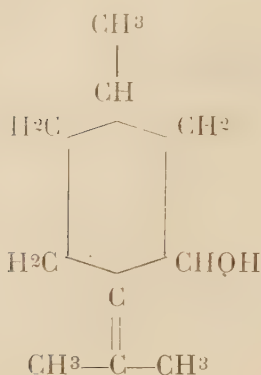
Leur constitution est donc représentée par la formule :



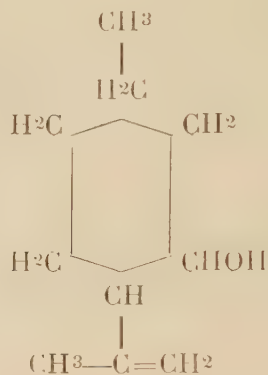
alcoyle — 3 paramenthène — 4 (8) ol — 3.

Les chimistes appellent déjà pulégol et isopulégol les alcools

secondaires dont la pulégone et l'isopulégone dériveraient par oxydation :



paramenthène --- 4(8) ol-3



paramenthène --- 8(9) ol-3.

Afin d'éviter toute confusion, nous nommerons toujours ces deux alcools : pulégol secondaire, isopulégol secondaire.

La préparation des alcoylpulégols tertiaires s'effectue suivant la technique aujourd'hui classique de la réaction de Grignard.

Nous nous bornerons à quelques remarques.

L'action énoisante des magnésiens sur la pulégone est la cause initiale des faibles rendements constatés. Elle entraîne une affligeante et stérile consommation d'halogénures d'alcoyle.

D'autre part la pulégone régénérée, énoïque ou non, par décomposition de son énoïlate rend quelquefois très difficile la séparation du pulégol par distillation fractionnée.

Les produits de condensation, qui l'accompagnent toujours en quantités variables, modifient souvent son palier d'ébullition. Des mélanges de pulégone et de pulégol passent parfois à point fixe et ne sont pas pour faciliter l'obtention d'un alcool pur.

Pour diminuer l'énoïsation dans la mesure du possible, on emploiera l'iodure d'alcoylmagnésium de préférence au bromure dont le pouvoir énoïsant est beaucoup plus élevé. Cette différence est surtout sensible pour les termes supérieurs. L'emploi des iodures est nécessaire dans le cas des radicaux secondaires et tertiaires. Car nous avons vu que les bromures correspondants énoïsent quantitativement la pulégone.

On pourrait croire toujours avantageux d'opérer à basse température, 0° par exemple, puisque l'énolisation est fonction croissante de celle-ci.

Il n'en est rien, tout au moins dans la généralité des cas. Une réaction secondaire et parasite vient alors se superposer à la réaction magnésienne normale, et celà au détriment de l'alcoyl-pulégol attendu. C'est la condensation. Ses effets sont tels, que vouloir diminuer l'énolisation par un abaissement de la température réactionnelle, serait souvent tomber de Charybde en Scylla.

Les chimistes qui préparèrent le méthyl (1) et l'éthylpulégol (2) signalèrent déjà qu'une forte proportion de produits visqueux, noirâtres, bouillant sans points fixes, accompagnent toujours les produits finaux. C'est même à leur formation uniquement qu'étaient attribués les mauvais rendements constatés.

Les travaux de Grignard et Dubien (3), poursuivis par Grignard et Fluchaire (4) permettent d'expliquer l'apparition de ces produits lourds par une action condensante de l'alcoolate et de l'énolate magnésiens formés. Le premier est beaucoup plus actif.

L'abaissement de la température de réaction, en diminuant la proportion d'énolate formé, favorisera la condensation sous l'effet de l'alcoolate dont la proportion aura augmenté en quantité correspondante.

Nous sommes donc placés devant le dilemme suivant :

1° Ou bien faire agir la pulégone dans les conditions habituelles de température (40 à 50°). L'énolisation est considérable, mais les produits de condensation sont presque totalement évités. Le rendement en pulégol est faible mais on le sépare facilement à l'état pur par distillation fractionnée ;

2° Ou bien rendre l'énolisation minimum, en opérant à 0° par exemple. Dans certains cas l'expérimentateur y trouvera son

(1) Sayzew. Journ. Soc. ph. ch. russe. t. 45, p. 1571 (1913) ; Z-B- 1914, 1, 783.

(2) Rupe. Berichte (1908), t. 41, p. 2067.

(3) C. R. (1923) t. 177, p. 299.

(4) Bull. Soc. Chim. (1924) t. 35, p. 1080.

avantage ; dans d'autres au contraire le rendement en pulégol devient infime par suite de l'abondance des produits lourds formés.

C'est ainsi que l'isopropylpulégol se prépare à partir du bromure d'isopropylmagnésium avec un rendement de 30 % à 0°, tandis que ce rendement serait nul à 40-50°. L'énolisation est alors totale.

Au contraire, l'isoamylpulégol sera préparé à 40-50°, car la condensation atteint une telle valeur quand la température s'abaisse, qu'il n'y a plus aucun avantage à diminuer ainsi l'énolisation. Une opération effectuée à 0° n'a donné que des goudrons et de la pulégone régénérée.

La température optimum de réaction varie avec chaque magnésien. Elle sera indiquée plus loin à propos de chaque pulégol.

Toutefois nous pouvons déjà formuler les remarques générales suivantes :

1° Pour les premiers termes (méthyl, éthyl, propyl, isopropyl-pulégols) il est avantageux d'opérer entre 0 et 10°.

2° Pour les butyl, isobutylpulégols on fera réagir la pulégone entre 15 et 20°.

3° Pour les termes supérieurs il est préférable d'opérer entre 40 et 45°

Le remplacement d'un halogène par un autre ne permet pas de diminuer simultanément la condensation et l'énolisation.

Grignard et Fluchaire (1) ont en effet montré que la première augmente en même temps que le poids du radical R de l'organo magnésien et la masse atomique de son halogène.

Néanmoins l'emploi des iodures alcooliques donne en général satisfaction car l'énolisation diminue plus fortement (quand on passe du bromure à l'iode) que la condensation n'augmente.

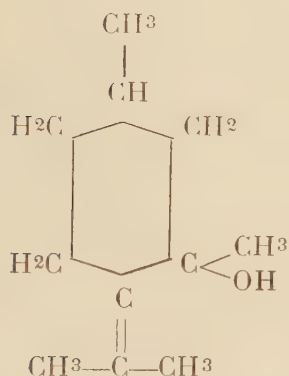
Remarque. — On pourrait attribuer la formation des goudrons à la déshydratation du pulégol et une polymérisation du carbure engendré.

(1) Grignard et Fluchaire, Loc. cit.

Mais quand on déshydrate les pulégols, la résinification n'est jamais aussi importante. D'autre part, le méthylpulégol qui se déshydrate spontanément au cours de sa préparation, donne du méthylpulégène en quantité correspondante et non pas des goudrons. C'est donc bien à la condensation magnésienne qu'il faut attribuer leur formation. Comme elle se produit aux dépens de la portion de pulégone réagissant sous forme cétonique (1) et vient ajouter ses effets perturbateurs à ceux de l'énolisation, les rendements en pulégols seront toujours faibles.

Nous allons maintenant passer en revue les différents alcools préparés. Ils ont tous été obtenus avec une pulégone retirée de l'essence de menthe pouliot par distillation.

Méthylpulégol



méthyl-3 paramenthène-4(8) ol-3.

Cet alcool se déshydrate extrêmement facilement soit, au cours de la réaction magnésienne, soit à la distillation. Il fut obtenu par Rupe, Schoebel et Abegg (2) en faisant tomber la pulégone très lentement dans la solution étherée du réactif de Grignard (3) maintenue à 0°.

(1) Il y a toujours correspondance entre le volume de carbure dégagé et la quantité de pulégone régénérée.

(2) Berichte (1912) t. 45, p. 1528.

(3) Il est nécessaire d'utiliser le bromure de méthyle. L'iodure provoque toujours une déshydratation du méthylpulégol, probablement en raison des traces d'iode libre qu'il peut contenir.

Mais il est très difficile de l'obtenir pur car il bout presque au même point que la pulégone. Pour éviter celle-ci, les auteurs employaient un fort excès de magnésien. Nous savons maintenant que la pulégone ne saurait être éliminée, puisqu'elle provient de la décomposition de son énoate. On pourrait songer à former un éther-sel de l'énol, à point d'ébullition plus élevé, mais l'agent chimique mis en œuvre (chlorure ou anhydride d'acide organique) déshydraterait le méthylpulégol.

Nous avons séparé la pulégone en formant sa semicarbazone. Rupe et ses collaborateurs avaient constaté qu'elle se formait difficilement. Il est probable que la pulégone, qu'ils cherchaient ainsi à précipiter, se présentait à leur insu sous forme d'un mélange riche en éno. Aussi nous sommes-nous assurés tout d'abord de sa tautomérisation. Pour éviter toute déshydratation, il fut fait appel à la semicarbazide libre et non à son chlorhydrate.

N'ayant pas trouvé mention dans les ouvrages des constantes du méthylpulégol, nous jugeons opportun de consigner ici nos résultats :

$$P.E_{10\text{mm}} = 92^{\circ} \quad n_D^{20} = 1.47012. \quad d_4^{20} = 0.9037.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 51,76.} \\ \text{Trouvée : 51,88.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour C₁₁H₂₀O*

Substance : 0,2461 g.

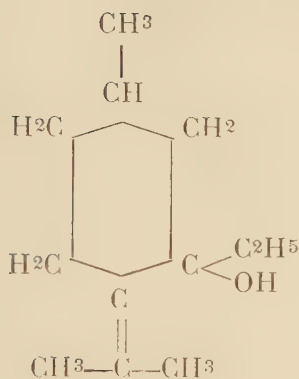
$$CO_2 = 0,7079 \text{ g.} \quad H_2O = 0,2655.$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ₁₁ H ₂₀ O
C%	78,46	78,57
H% .	11,99	11,90

Le méthylpulégol est un liquide incolore, assez mobile, présentant l'odeur menthée de la pulégone. En raison de son instabilité, il n'est pas possible de préparer ses éthers-sels.

Ethylpulégol



éthyl-3 paramenthène-4(8) ol-3.

L'éthylpulégol fut obtenu par Saizew (1), par action de la pulégone sur le bromure d'éthylmagnésium. Il opérait à 0°, très lentement, et isolait l'alcool tertiaire avec un rendement de 25% seulement bien que l'énolisation ne soit pas dans ces conditions supérieure à 25 %.

La substitution de l'iode au brôme, et une température réactionnelle de 15° nous permis de l'élever à 40°/o. Il est préférable de décomposer le complexe immédiatement après la réaction. Le rendement est souvent fortement abaissé quand on laisse reposer le mélange plusieurs heures. La résinification augmente. Cette remarque peut s'appliquer à la préparation de tous les alcoyl-pulégols.

L'éthylpulégol dont l'odeur est encore très voisine de celle de la pulégone, mais plus faible, a pour constantes :

$$P.E_{4mm} = 96^{\circ}\text{--}97^{\circ} \text{ (Savard)} \quad P.E_{16mm} = 112\text{--}117^{\circ} \text{ (Sayzew).}$$

$$n_D^{13} = 1,48039 \text{ (Savard).}$$

$$d_4^{13} = 0,9212 \text{ (Savard).} \quad d^{20} = 0,9228 \text{ (Sayzew).}$$

(1) Loc. cit.

Analyse
pour C et H

Substance : 0,2855 g.

CO₂ = 0,8262 g.

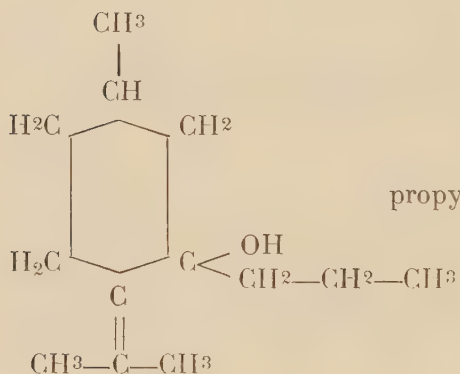
H₂O = 0,3124 g.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ₁₂ H ₂₂ O
C%	78,93	79,12
H%	12,16	12,08

Cet alcool n'étant pas nouveau nous ne l'avons pas étudié davantage.

Propylpulégol



propyl-3 paramenthène-4 (8) ol-3

Le meilleur rendement de préparation de cet alcool a été obtenu au moyen de l'iodure de propylmagnésium et à une température réactionnelle de 20 à 30°.

C'est un liquide incolore, moins mobile que les précédents, d'une faible odeur menthée et bouillant à 91-92° sous 2 $\frac{m}{m}$.

On a :

$$n_D^{12} = 1,47677 \quad d_4^{12} = 0,9049.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 60,96.} \\ \text{Trouvée : 61,17.} \end{array} \right.$$

analyse
C et H

Substance : 0,24 g.

$\text{CO}^2 = 0,6986 \text{ g.}$

$\text{H}^2\text{O} = 0,2661 \text{ g.}$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{24}\text{O}$
C %	79,36	79,59
H %	12,32	12,24

La séparation de cet alcoylpulégol, comme celle de son homologue inférieur, est très difficile par distillation fractionnée. L'emploi de la semicarbazide comme agent de précipitation de la pulégone permet d'isoler un produit pur.

L'éthérification des alcolypulégols ne peut pas se réaliser par action d'un anhydride sur l'alcool lui-même qui serait déshydraté.

Les éthers-sels que nous décrirons à l'avenir ont tous été obtenus par action d'anhydride ou de chlorure d'acide sur le complexe magnésien.

Les rendements, calculés à partir de l'alcoolate, sont voisins de 40 %.

Acétate de propylpulégol.

Liquide légèrement coloré en jaune, mobile, d'agréable odeur fruitée caractéristique, ne rappelant en rien celle de la pulégone. Tous les éthers-sels de tous les pulégols présenteront tous la même odeur.

P.E $_{12 \text{ mm}} = 114-115^{\circ}$

$n_{\text{D}}^{12,5} = 1,48026$

$d_{14}^{12,5} = 0,9554$

Rm $\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 70,36} \\ \text{Trouvée : 70,80} \end{array} \right.$

I. S. $\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé : 235.} \\ \text{Trouvé : 241.} \end{array} \right.$

analyse
r C et H

Substance : 0,3100 g.

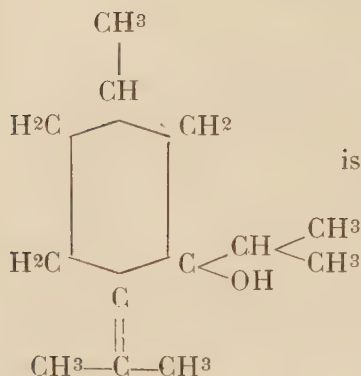
$\text{CO}^2 = 0,8581 \text{ g.}$

$\text{H}^2\text{O} = 0,3138 \text{ g.}$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{26}O^2$
C %	75,50	75,63
H %	11,25	10,92

Isopropylpulégol



isopropyl-3, paramenthène-4(8), ol-3.

Nous avons déjà signalé que cet alcool s'obtient à partir du bromure d'isopropylmagnésium, avec un rendement de 40 %, si la température de la réaction est soigneusement maintenue à 0°. L'iodure d'isopropyle donne, à 45°, un rendement de 20 %.

L'isopropylpulégol bout à 88° sous 4 $\frac{m}{m}$. Il est donc presque impossible de le séparer de la pulégone par distillation fractionnée. On opérera donc comme précédemment, ou bien on fera un éther-sel q'ui sera ensuite saponifié.

L'alcool obtenu par saponification de son propionate est le plus pur. Il a pour constantes physiques :

$$n_{D}^{13,5} = 1,48521 \quad d_{4}^{13,5} = 0,917.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 61,28.} \\ \text{Trouvée : 60,96.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour $C_{15}H_{26}O_2$*

$$CO^2 = 0,5772 \text{ g.}$$

$$\text{Substance : 0,1982 g.}$$

$$H^2O = 0,2196 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{13}H^{24}O$
C%	79,42	79,59
H% . . .	12,31	12,34

Propionate d'isopropylpulégol :

$$P.E_{4mm} = 94^{\circ} \quad n_D^{16} = 1,46533 \quad d_4^{16} = 0,932.$$

Rm	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 74,8} \\ \text{Trouvé : 74,9} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé : 222.} \\ \text{Trouvé : 226.} \end{array} \right.$
		I. S..

analyse
C₁₆H₂₈O

Substance : 0,3102 g.

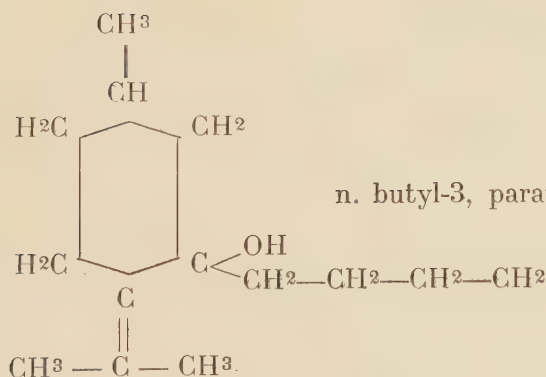
$$CO^2 = 0,8631 \text{ g.}$$

$$H^2O = 0,3129 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{16}H^{28}O^2$
C%	75,89	76,19
H% . . .	11,21	11,11

n. Butylpulégol



n. butyl-3, paramenthène-4(8), ol-3.

C'est en opérant à 45° et avec le bromure de n. butylmagné-

sium que les rendements dont les meilleurs. Les produits de condensation se forment en forte proportion, et la quantité de butylpulégol obtenu ne dépasse pas 20 à 25 % de la pulégone totale. L'énolisation étant de 59 %, le rendement calculé à partir de la pulégone non énorisée est donc de 50 à 61 %.

Bouillant à 106° sous 4 $\frac{m}{m}$, 116° sous 8 $\frac{m}{m}$, le n. butylpulégol est facilement séparable par distillation fractionnée. On a :

$$n_D^{14,5} = 1,48127 \quad d_4^{14,5} = 0,916.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 65, 56.} \\ \text{Trouvée : 65,27.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour C₁₄H₂₆O*

Substance : 0,2531 g.

$$CO_2 = 0,7413 \text{ g.} \quad H_2O = 0,2845 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ₁₄ H ₂₆ O
C %	79,88	80
H %	12,49	12,38

Propionate de n. butylpulégol.

$$P.E_{4mm} = 130-132^\circ \quad n_D^{16} = 1,48052 \quad d_4^{16} = 0,9515.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 76,56} \\ \text{Trouvée : 79,49} \end{array} \right. \quad I. S. \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé : 210,5} \\ \text{Trouvé : 212.} \end{array} \right.$$

Le rendement de sa préparation ne dépasse pas 10 % de la pulégone primitive.

*Analyse
pour C₁₈H₃₄O₂*

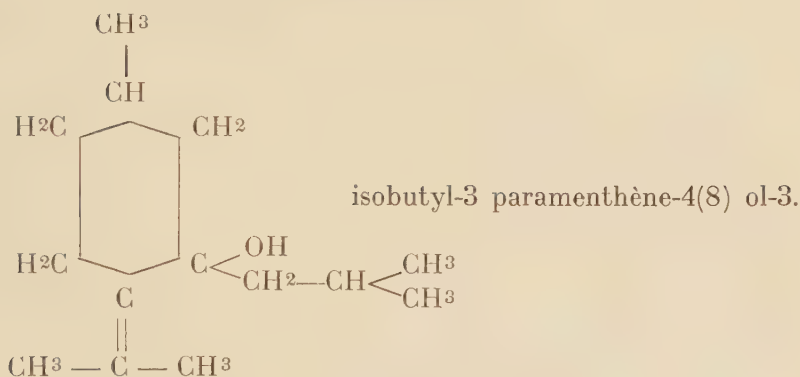
Substance : 0,2172 g.

$$CO_2 = 0,603 \quad H_2O = 0,2230.$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C_{17}H_{30}O_2$
C %	76,56	76,69
H %	11,41	11,27

Isobutylpulégol



On sait que la préparation du bromure d'isobutylmagnésium n'est pas une opération quantitative, et que la proportion de magnésien formé ne dépasse pas 80% de la théorie. Il sera nécessaire de tenir compte de ce fait dans le calcul de la quantité théorique de pulégone mise en œuvre. Une remarque semblable s'appliquera aux radicaux benzylé et phénylé.

Nous avons fait réagir la pulégone aux alentours de 15°. L'énolisation est alors de 50% et la condensation atteint 38%. Le rendement en pulégol ne dépasse donc pas 12%.

L'isobutylpulégol est un liquide incolore quand il est pur, visqueux, d'une faible odeur de menthe. Il est souvent coloré en jaune pâle par des traces de produits supérieurs dont il est difficile de le débarrasser.

Ses constances physiques ont pour valeur :

$$P.E_{3mm} = 93-95^{\circ} \quad n_D^{15} = 1,48258 \quad d_4^{15} = 0,917.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : } 65,56 . \\ \text{Trouvée : } 65,35. \end{array} \right.$$

*Analyse
pour C₁₄H₂₀*

Substance : 0,2317.

$$CO_2 = 0,6788 \text{ g.} \quad H_2O = 0,2594 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁶ O
	—	—
C%	79,90	80
H%	12,44	12,38.

Acétate d'isobutylpulégol.

$$P.E_{14mm} = 144^{\circ} \quad n_D^{13} = 1,50492 \quad d_4^{13} = 0,994.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : } 74,96 \\ \text{Trouvée : } 75,11 \end{array} \right. \quad I. S. \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculé : } 222. \\ \text{Trouvé : } 225. \end{array} \right.$$

*Analyse
pour C₁₆H₂₈O₂*

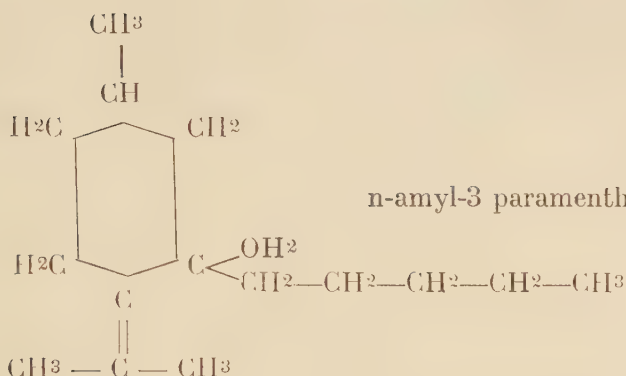
Substance : 0,2255.

$$CO_2 = 0,6294 \text{ g.} \quad H_2O = 0,2295 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁶ H ²⁸ O ²
	—	—
C%	75,95	76,19
H%	11,31	11,11

n-Amylpulégol



n-amyl-3 paramenthène-4(8) ol-3.

Il s'obtient avec un rendement de 28%. au moyen de l'iodure d'amylmagnésium ; température réactionnelle : 40°. On retrouve 47% de la pulégone, régénérée de son énolate, et 25% de goudrons.

Avec le bromure d'amylmagnésium, l'énolisation atteint 60%, mais la condensation est moins forte. Aussi le rendement en alcool tertiaire reste voisin de 35%. En raison du prix très élevé des iodures d'alcoyle, on voit qu'il peut-être avantageux de leur substituer les bromures, malgré leur pouvoir énolisant plus élevé.

L'amylpulégol se sépare facilement à l'état pur par distillation fractionnée. C'est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, presque inodore et visqueux. Il a pour constantes physiques :

$$P.E_{3mm} = 116-117^{\circ} \quad n_D^{14} = 1,49735 \quad d_4^{14} = 0,9331.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : } 70,17. \\ \text{Trouvée : } 70,29. \end{array} \right.$$

analyse
r C et H

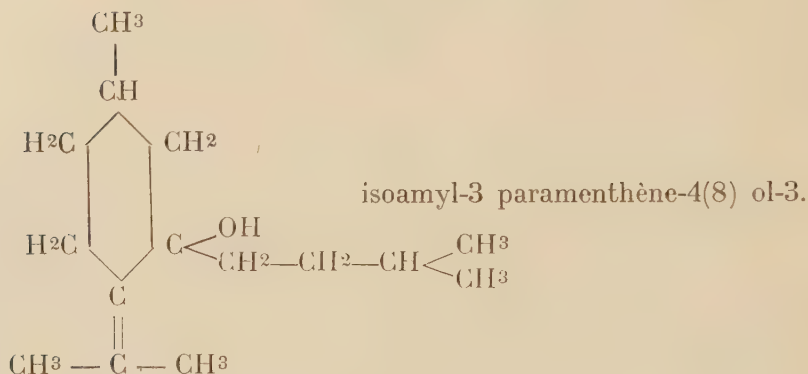
$$\begin{array}{ll} \text{CO}_2 = 0,5674 \text{ g.} & \text{Substance : } 0,1930 \text{ g.} \\ \text{H}_2\text{O} = 0,2181 \text{ g.} & \end{array}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁵ H ²⁸ O
C%	80,18	80,35
H%	12,55	12,50

Remarque. — Quand on veut préparer un éther de cet alcool par action d'un anhydride ou d'un chlorure d'acide sur l'alcoolate magnésien, on constate que l'opération ne donne que du pulégol libre. Il est probable qu'à partir d'une certaine condensation en carbone, les éthers alcoylpulégols sont instables et décomposés quand on traite le magnésien par l'eau.

Isoamylpulégol



De même que pour son isomère précédent, il est avantageux de le préparer à 40°. Il semble que ce soit désormais une règle générale pour les radicaux suffisamment condensés en carbone. Une opération, effectuée lentement à 0°, n'a fourni que de la pulégone régénérée et des produits de condensation.

Le rendement avec l'iodure d'isoamylmagnésium atteint 20% de la pulégone totale.

L'isoamulpulégol bout à 120° sous 5 $\frac{m}{m}$. On a :

$$n_D^{13} = 1,49802 \quad d_4^{13} = 0,9348.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 70,17.} \\ \text{Trouvée : 70,34.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour C et H*

$$CO_2 = 0,5896 \text{ g.}$$

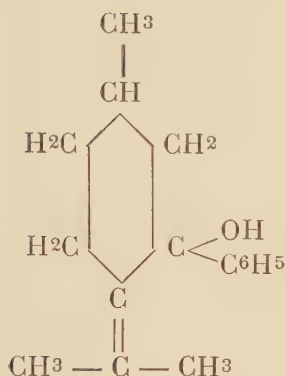
Substance : 0,2006.

$$H_2O = 0,2276 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{15}H^{28}O$
C %	80,17	80,35
H %	12,61	12,50

Phénylpulégol



phényl-3 paramenthène-4 (8) ol-3.

Le phénylpulégol s'obtient avec un rendement de 25% par action de la pulégone, à 45°, sur l'iodure de phénylmagnésium. Le bromure, bien que possédant un pouvoir énoïsant supérieur (41 au lieu de 35%), donne sensiblement le même rendement.

Un abaissement de la température réactionnelle influe assez peu sur l'énoïsation. A 0°, avec le bromobenzénemagnésium elle est de 36%.

Il est bon de préparer le magnésien en solution très étendue, lentement, et à température aussi peu élevée que possible afin d'éviter la formation du diphényle. Le rendement serait abaissé, et le déphényle, bouillant au voisinage du phénylpulégol, rendrait très difficile sa purification.

Une très faible quantité de chlorure d'argent (quelques décigrammes) empêche la formation du diphényle (1).

(1) Mikhailenko et Zassypkine. Journ. Soc. ph. ch. russe (1924), t. 53, p. 343. Bull. Soc Chim. (1925) t. 38, p. 461.

Le phénylpulégol est un liquide très visqueux dont l'odeur menthée a complètement disparu pour faire place à l'odeur désagréable du noyau benzénique. Il bout à 138° sous 3 $\frac{m}{m}$. On a :

$$n_D^{11} = 1,54182 \quad d_4^{11} = 0,9997.$$

$$R_m \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 71,48.} \\ \text{Trouvée : 72,38.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour C₁₆H₂₀*

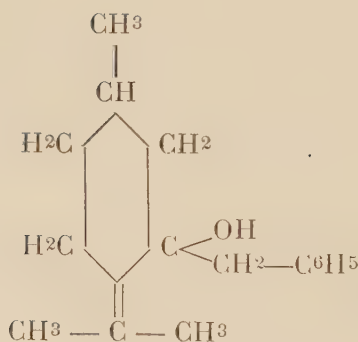
Substance : 0,1611 g.

CO₂ = 0,4915 g. H₂O = 0,1386 g.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₂₀ O
C%	83,22	83,47
H%	9,68	9,56

Benzylpulégol



benzyl-3 paramenthène-4(8) ol-3.

Il fut obtenu par action de la pulégone, à 45°, sur le bromure de benzylmagnésium. Malgré les plus grandes précautions, il est impossible d'éviter, la formation de dibenzyle au cours de la préparation du magnésien, et ceci dans la proportion de 20 à 30%. L'emploi du chlorure d'argent ne permet pas d'éviter cette formation.

La quantité de pulégone employée ne dépassera donc pas 70 % de la théorie. Le rendement est de 15 à 18 %.

Le benzylpulégol bout à 142-144° sous 3 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. C'est un liquide visqueux, légèrement plus lourd que l'eau dans laquelle il s'émulsionne et reste en suspension par suite des forces de tension capillaire. Il présente une faible et désagréable odeur aromatique. Il a pour constantes physiques :

$$n_D^{11} = 1,55567 \quad d_4^{11} = 1,021.$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 76,08.} \\ \text{Trouvée : 76,78.} \end{array} \right.$$

analyse
C et H

$$\text{CO}_2 = 0,8786 \text{ g.}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0,2567 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{24}\text{O}$
	—	—
C %	83,32	83,61
H %	9,92	9,83

CHAPITRE SIXIÈME

PRÉPARATION DES ALCOYLPULÉGÈNES

Généralités.

Les alcoylpulégols tertiaires se déshydratent tous par simple ébullition à la pression atmosphérique. Nous avons déjà vu que le méthylpulégol est si instable que sa préparation conduit le plus souvent au carbure de déshydratation.

La préparation des alcoylpulégènes semble donc n'offrir aucune difficulté. Il n'en est malheureusement rien et j'ai éprouvé quelque peine à les obtenir à l'état pur.

Tout d'abord nous avons constaté que les alcoylpulégols :

$C_{10}H_{16} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{R} \end{matrix}$ sont susceptibles de se couper pour donner de la

pulégone $C_{10}H_{16}O$ et de l'hydrocarbure RH .

Ce phénomène n'est pas nouveau. Il a déjà été signalé par de nombreux auteurs et a fait récemment l'objet d'une étude étendue par MM. Grignard et Chambret (1).

Dans le cas qui nous occupe, la coupure est sensible à partir du propylpulégol et augmente quand le poids du radical alcoyle augmente. Nous n'avons pas pu l'orienter avec sûreté. Toutefois, elle nous a paru plus importante quand on déshydrate l'alcool dans le vide et en présence d'une goutte d'acide sulfurique.

La pulégone produite par la coupure bout au voisinage de

(1) V. Grignard et Chambret. C. R. 1926, p. 299.

certain pulégènes. Il devient alors très difficile de les purifier par distillation fractionnée.

D'autre part, nous verrons (Cf. p. 115) que les pulégols sont des mélanges de deux formes : une forme α , dérivée de l'isopulégone, (15 à 18%) et une forme β dérivée de la pulégone. Or ces deux formes ne se déshydratent pas également facilement. Certains déshydratants n'agissent pas sur la première. Le carbure obtenu contiendra alors souvent un peu d'alcoylisopulégol entraîné à la distillation, et la mesure de sa densité donnera des chiffres trop élevés.

Nous avons étudié la déshydratation sous l'influence de divers agents. Tous ne donnent pas les mêmes résultats et certains doivent être rejetés. J'ai expérimenté : l'acide sulfurique, le bisulfate de potassium, l'anhydride acétique, le trichlorure de phosphore, l'iode et l'acide oxalique fondu.

Déshydratation par simple ébullition.

Tous les alcoylpulégols se déshydratent par chauffage à la pression atmosphérique, mais la déshydratation est incomplète. Le phénomène de coupure cétonique est peu marqué. La forme α résiste à la déshydratation. Les alcools tertiaires cycliques, non saturés, perdent d'ailleurs leur eau d'autant plus facilement que la double liaison est plus rapprochée du groupement fonctionnel. Ce mode de déshydratation doit être écarté.

Déshydratation par l'anhydride acétique.

C'est le procédé qui fut utilisé par M. Grignard (1) pour déshydrater la faible quantité de méthylpulégol contenue dans le méthylpulégène brut.

Le produit été chauffé 6 heures au bain-marie en présence d'anhydride. Appliqué à nos pulégols, ce procédé donne d'assez bons rendements car la coupure cétonique est insignifiante. Mais les carbures obtenus ont tous une réfraction moléculaire dont la valeur est inférieure de 0,1 à 0,2 à la théorie (2). Il reste toujours

(1) Thèse Lyon 1901.

(2) Cf. Rupe et Emmerich. Berichte (1908), t. 41, p. 1528.

dans le ballon une certaine quantité de produits bouillant plus haut que le carbure et au voisinage du pulégol primitif. Comme ils sont d'autant plus abondants que le pulégol contenait davantage de forme α , il est probable qu'ils sont dûs à la présence de cette dernière qui ne se déshydrate pas normalement.

Déshydratation par l'acide sulfurique ou le bisulfate de potassium.

On peut déshydrater les pulégols en les distillant, même sous un vide de 3 $\frac{m}{m}$, en présence d'une goutte d'acide sulfurique ou d'un peu de bisulfate. Mais la coupure cétonique est importante (jusqu'à 20% avec l'amylpulégol) quand on opère sous un vide aussi poussé. Elle est au contraire inexistante à la pression atmosphérique, mais la température élevée de la déshydratation amène le résinification d'une partie du carbure.

Ni l'acide sulfurique, ni le bisulfate ne déshydratent la forme α (1). Les rendements n'ont pas dépassé 20% en pulégènes rectifiés et les hydrocarbures obtenus avaient presque tous des réfractions moléculaires trop faibles de 0,1 à 0,2.

Déshydratation par l'iode.

En raison des deux doubles liaisons présentées par les pulégènes, la déshydratation par l'iode n'est pas recommandable. Les produits iodés formés rendent difficile l'isolement d'un carbure pur et le rendement ne dépasse pas 25%. L'iode d'ailleurs ne déshydrate que peu, ou pas, la forme α . Le phénomène est tellement net que l'on réalise pour ainsi dire une véritable déshydratation fractionnée. Il passe à la distillation, tout d'abord, une certaine quantité d'hydrocarbure dont la proportion varie dans le même sens que celle de la forme ϵ contenue dans l'alcoylpulégol. Il reste dans le ballon un mélange d'alcool tertiaire et de produits iodés que nous n'avons pas étudiés.

J'ai alors cherché un déshydratant qui agisse aussi bien sur une forme que sur l'autre et pour cela, j'ai repris les expériences de Rupe sur le méthylisopulégol (2). J'ai constaté que l'acide

(1) Rupe Berichte (1908) t. 41, p. 20 67.

(2) Loc. cit.

oxalique, le trichlorure de phosphore ainsi que l'anhydride acétique additionné d'acétate de sodium fondu sont d'un emploi avantageux.

Déshydratation par l'acide oxalique fondu.

On chauffe le pulégol au bain d'huile, pendant 3 heures, à 120°, dans un courant d'hydrogène et en présence d'une demi-partie d'acide oxalique fondu. On étend d'eau après refroidissement et extrait à l'éther. Ce procédé a été utilisé par Rupe lui-même, puis par Auwers et Eisenlohr (1) pour préparer le méthylpulégène. Étendu à nos pulégols il a donné des rendements de 60 à 80 % et des hydrocarbures dont les réfractions moléculaires avaient des valeurs théoriques.

Procédé au trichlorure de phosphore.

Il consiste à faire réagir le trichlorure de phosphore sur le pulégol tertiaire, dans l'éther anhydre et à température convenable. Les chlorures formés, instables, perdent de l'acide chlorhydrique, par chauffage avec une solution alcoolique d'acétate de potassium.

On obtient ainsi une déshydratation complète de l'alcool envisagé. La forme β est déjà déshydratée par action du trichlorure et le chlorure de l'alcool, forme α , perd HCl en quantité théorique pour donner l'hydrocarbure.

Mode opératoire : 1. p. de pulégol est dissoute dans son poids d'éther anhydre et additionnée de 0,5 p. de PCl_3 . Le mélange est maintenu 12 heures à 10°. Après lavage au bicarbonate et à l'eau, on chasse l'éther, et sèche le résidu. C'est un mélange d'hydrocarbure et d'éther chlorhydrique, car son indice de saponification est inférieur à la valeur théorique. A la distillation il perd déjà HCl . Pour éliminer complètement ce dernier on chauffe 3 heures avec un volume égal d'une solution alcoolique saturée d'acétate de

(2) Berichte t. 43, p. 827 (1910) ; Z. B. 1910, 1, 1609.

potassium anhydre. Après lavage, extraction à l'éther, séchage, le produit final est distillé sur du sodium. Le rendement atteint 60 %.

Procédé à l'anhydride acétique et à l'acétale de sodium fondu.

On chauffe 6 heures à douce ébullition un mélange de 1 p. de pulégol avec 1 p. d'acétate de sodium et 3 p. d'anhydride acétique. On verse ensuite dans l'eau glacée, extrait à l'éther et lave avec une solution de soude à 5 %. On sèche sur le chlorure de calcium.

On obtient ainsi un mélange d'hydrocarbure (provenant de la déshydratation de la forme ϵ) et de dérivé acétylé du pulégol α .

Si on distille alors, à la pression normale, au bain d'huile et très lentement, le dérivé acétylé perd de l'acide acétique et donne l'hydrocarbure correspondant. On fractionne le distillat sur du sodium. Le rendement est de 50 %. et les carbures obtenus sont purs. Signalons cependant le cas du propylpulégol qui subit dans ces conditions une légère coupure cétonique. Il est alors impossible d'isoler le carbure pur par distillation.

Pour conclure, nous dirons que les alcoylpulégols doivent être déshydratés par l'un quelconque des trois derniers procédés. Les autres méthodes ne réalisant pas la déshydratation intégrale de la forme α sont moins recommandables. On pourrait espérer réaliser au moyen de l'un d'elles la séparation de deux hydrocarbures différents : forme α et forme ϵ . Il n'en est rien car la déshydratation s'accompagne toujours d'une migration des doubles liaisons si bien que les carbures obtenus sont toujours des mélanges des deux formes. (Cf. chapitre 7. Constitution des alcoylpulégènes).

Méthylpulégène : $C_{11}H_{18}$

Le méthylpulégène a déjà fait l'objet de plusieurs études. J'indiquerai seulement les constantes physiques mesurées par différents auteurs :

	Ebullition	n_D	d_4	Rm	ΔRm
Grignard (1)	64° 65° ($9 \frac{m}{m}$)	1,4786 (10°)	0,8479 (10°)	50,15	0,31
Rupe (2)	66° 67° ($13 \frac{m}{m}$)	1,47252 (20°)	0,8402 (20°)	50,03	0,19
Auwers (3)	65° ($10 \frac{m}{m}$)	1,47418 (20°)	0,8362 (20°)	50,45	0,61
Savard	65° ($11 \frac{m}{m}$)	1,47510 (16°)	0,8300 (16°)	50,89	1,05

Ethylpulégène : $C_{12}H_{20}$

L'éthylpulégol fut préparé par Saizew, mais cet auteur ne fait pas mention de l'hydrocarbure correspondant.

La déshydratation par l'acide sulfurique donne un produit ayant une réfraction moléculaire trop faible : $n_D^{13} = 1,47604$; $d_4^{13} = 0,8521$ Rm = 53,3 Rendement : 30 %.

Mais un échantillon préparé au moyen du trichlorure de phosphore est pur car l'analyse donne :

*Analyse
pour $C_{12}H_{20}$*

Substance = 0,3241 g.
CO₂ = 1,0399 g. H₂O = 0,3592 g.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C_{12}H_{20}$
C%	87,51	87,81
H%	12,28	12,19.

Il a pour constantes physiques :

P.E_{3mm} = 54°-55° $n_D^{13} = 1,47628$ $d_4^{13} = 0,8473$.

Rm $\left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 54,44.} \\ \text{Trouvée : 54,62.} \end{array} \right.$

- (1) Loc. cit.
- (2) Loc. cit.
- (3) Loc. cit.

Le carbure ainsi préparé est un liquide incolore, mobile ; son odeur est légèrement menthée. Le rendement est de 55%.

Nous n'avons pas pu obtenir de dérivés halogénés ou hydrohalogénés. Quand on fixe le brôme ou l'acide bromhydrique sur les doubles liaisons, on obtient des liquides noirs, d'odeur piquante, indistillables, incristallisables et perdant spontanément HBr. Il en est de même pour tous les pulégènes.

Propylpulégène : $C_{13}H_{22}$

L'anhydride acétique fournit un produit brut avec un excellent rendement (80%). Mais il ne peut être purifié complètement, probablement par suite de la non déshydratation de la forme α . La distillation ne permet pas de réaliser une bonne séparation. Il en est de même avec l'acide sulfurique qui provoque en outre une forte polymérisation.

Les meilleurs résultats sont obtenus avec le trichlorure de phosphore ou l'acide oxalique. Le rendement est de 70% et le carbure a pour constantes :

$$P.E_{5mm} = 72-74^{\circ} \quad n_D^{14} = 1,47745 \quad d_4^{14} = .0,8487.$$

$$R_m \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 59,04.} \\ \text{Trouvée : 59,31.} \end{array} \right.$$

analyse
pour $C_{13}H_{22}$

Substance = 0,32 g.

$CO_2 = 0,4439 \text{ g} ; \quad H_2O = 0,1685 \text{ g}.$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{22}$
	—	—
C%	87,59	87,64
H%	12,59	12,36

Isopropylpulégène : $C_{13}H_{22}$

L'acide sulfurique doit être absolument rejeté comme déshydratant de l'isopropylpulégol. Dans un vide très poussé ($3 \frac{m}{m}$), la coupure cétonique atteint 10%. Or l'isopropylpulégène bout à 68-70°, sous $2 \frac{m}{m}$, et la pulégone à 74-75°. Il devient dans ces conditions presque impossible de les séparer.

A la pression ordinaire, la coupure est nulle, mais le rendement ne dépasse pas 30% ; le carbure se polymérise.

L'anhydride acétique et l'acétate de sodium, ou bien encore l'acide oxalique, permettent d'isoler un hydrocarbure pur, bouillant à 68-70° sous $2 \frac{m}{m}$. Le rendement est de 70%. Les constantes physiques de l'isopropylpulégène sont :

$$n_D^{11} = 1,48176 \quad d_4^{11} = 0,8571.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 59,04.} \\ \text{Trouvée : 59,18.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour $C_{13}H_{22}$*

Substance : 0,2511 g.

$CO_2 = 0,8054$ g.

$H_2O = 0,2804$ g.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C_{13}H_{22}$
	—	—
C%	87,48	87,64
H% .	12,41	12,36

n. Butylpulégène : $C_{14}H_{24}$

Même remarque que ci-dessus au sujet de la déshydratation par l'acide sulfurique. Il faut s'adresser au trichlorure de phosphore pour obtenir un produit pur. On abandonne trois jours, à la température ambiante de 20°, 25 g. de n. butylpulégol, 30 g. d'éther anhydre et 25 g. de PCl_3 .

Le n. butylpulégène est un liquide incolore, ou légèrement jau-

nâtre, assez mobile et ne présentant plus l'odeur menthée de la pulégone. Il bout à 90-92° sous 6 $\frac{m}{m}$ et a pour constantes :

$$n_D^{14} = 1,48350 \quad d_4^{14} = 0,8511.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 63,64.} \\ \text{Trouvée : 64,4.} \end{array} \right.$$

Le rendement ne dépasse pas 40 %.

analyse
pour $C_{14}H_{24}$

Substance : 2272 g.

$$CO_2 = 0,7272 \text{ g.} \quad H_2O = 0,2564 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C_{14}H_{24}$
	—	—
C %	87,29	87,50
H %	12,54	12,50

Remarque. — Nous avons pu obtenir un assez bon carbure brut en déshydratant le butylpulégol par l'acide sulfurique étendu.

10 g. de pulégol furent additionnés de quelques gouttes d'acide sulfurique à 50 %, on chauffe à l'ébullition quelques minutes. On sèche sur la potasse caustique après avoir lavé et neutralisé. On distille et ne recueille que les portions de tête passant à 84-86°, sous 4 $\frac{m}{m}$. Cette fraction est redistillée sur du sodium. Le rendement atteint 80 %.

Ce procédé se recommande quand on veut obtenir rapidement un hydrocarbure brut avec de bons rendements.

Mais le carbure obtenu n'est pas très pur car il a pour constantes :

$$n_D^{14} = 1,47741 \quad d_4^{14} = 0,8521 \quad Rm = 63,48.$$

L'essai colorimétrique au nitrite d'isoamyle montre qu'il contient des traces de pulégone bouillant sensiblement au même point.

Isobutylpulégène : $C_{14}H_{24}$

Cet hydrocarbure a été préparé comme son isomère le n. butylpulégène, avec un rendement de 45 %. Il bout à 85-86° sous 3 $\frac{m}{m}$. Il a pour constantes physiques :

$$n_D^{14} = 1,4846 \quad d_4^{14} = 0,8631.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 63,64.} \\ \text{Trouvée : 63,71.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour $C_{14}H_{24}$*

Substance : 0,1911 g.
 $CO_2 = 0,6117$ g. $H_2O = 0,2166$ g.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C_{14}H_{24}$
C %	87,31	87,50.
H %	12,60	12,50

Il bout trop près de la pulégone pour qu'on puisse l'obtenir, même impur, par déshydratation au moyen de l'acide sulfurique. La coupure cétonique est en effet importante (12 à 15 %). On ne pourrait le débarrasser de la pulégone ainsi formée.

n-Amylpulégène : $C_{15}H_{26}$

On peut déshydrater l'amympulégol par l'acide sulfurique. La coupure cétonique ne dépasse pas 7 à 8 %, et la pulégone bout assez bas par rapport au carbure pour être séparable à la distillation. Le rendement est de 70 %.

L'anhydride acétique et l'acétate de sodium donnent l'amympulégène pur avec un rendement de 65 %.

C'est un liquide jaunâtre, moins mobile que les précédents. Odeur de terpène peu agréable. Il bout à 98-100° sous 3 $\frac{m}{m}$. On a :

$$n_D^{14} = 1,47852 \quad d_4^{14} = 0,8547.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 68,24.} \\ \text{Trouvée : 68,27.} \end{array} \right.$$

analyse
CetH

Substance : 0,2712 g.

$\text{CO}_2 = 0,8675 \text{ g.}$

$\text{H}_2\text{O} = 0,3143 \text{ g.}$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{26}$
	—	—
C%	87,23	87,38
H% .	12,87	12,62.

Isoamylpulégène : $\text{C}^{15}\text{H}^{26}$

Mêmes remarques que ci-dessus, et mêmes rendements pour sa préparation.

L'isoamylpulégène bout à 110-115° sous 5 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ On a :

$$n_D^{11} = 1,48704 \quad d_4^{11} = 0,8664.$$

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : } 68,25. \\ \text{Trouvée : } 68,39. \end{array} \right.$$

analyse
CetH

Substance : 0,1811 g.

$\text{CO}_2 = 0,5796 \text{ g.}$

$\text{H}_2\text{O} = 0,2573 \text{ g.}$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^{15}\text{H}^{26}$
	—	—
C%	87,28	87,38
H% .	12,90	12,62

Phénylpulégène : $\text{C}^{16}\text{H}^{20}$

La déshydratation du phénylpulégol présente ceci de particulier qu'elle n'est possible qu'à l'intérieur du noyau de la pulégone.

Il est donc important de constater que le phénylpulégol possède bien les mêmes aptitudes à la déshydratation que les alcools précédents.

Elle s'effectue sans difficulté par l'un quelconque des procédés envisagés. La coupure cétonique est inexistante, et la résinification très faible. Le phénylpulégène se sépare facilement par distillation des quelques produits de polymérisation qui l'accompagnent.

Le rendement est de 90% en produit brut. Il tombe à 82% après une nouvelle rectification sur le sodium.

Le phénylpulégène est un liquide jaune paille, assez mobile, possédant l'odeur caractéristique et désagréable des homologues supérieurs du benzène.

Il bout à 124-125°, sous 4 $\frac{m}{m}$ et a pour constantes physiques :

$$n_D^{15} = 1,53643 \quad d_4^{15} = 0,9519.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 69,55.} \\ \text{Trouvée : 69,49.} \end{array} \right.$$

*Analyse
pour C₁₆H₂₀*

Substance : 0,2235 g.

$$CO_2 = 0,7399 \text{ g.} \quad H_2O = 0,1931 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ₁₆ H ₂₀
	—	—
C%	90,29	90,57
H%	9,60	9,43

Benzylpulégène : C₁₇H₂₂

Mêmes remarques que ci-dessus au sujet de sa préparation. Le rendement atteint 68%.

Le benzylpulégène bout à 128° sous 3 $\frac{m}{m}$; il a pour constantes :

$$n_D^{30} = 1,53982 \quad d_4^{30} = 0,9565.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 74,17.} \\ \text{Trouvée : 74,11.} \end{array} \right.$$

Substance : 0,3101 g.

CO₂ = 1,025 g.

H₂O = 0,2771 g.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ¹⁷ H ²²
	—	—
C%	90,16	90,26
H% . .	9,93	9,74

Les alcoylpulégènes sont des liquides parfaitement stables. Ils noircissent cependant au bout de plusieurs mois. Ils ne se polymérisent pas, par chauffage même prolongé, si la température ne dépasse pas 150°.

Ils possèdent deux doubles liaisons, car ils fixent 4 atomes de brome. On ne constate aucune variation dans la vitesse de fixation des 4 atomes de brome. Si un pont s'était formé à l'intérieur ou à l'extérieur du cycle au moment de la déshydratation, il serait étonnant qu'il possédât la même affinité pour le brome, que la double liaison primitive.

D'ailleurs, la réfraction moléculaire de nos hydrocarbures correspond à une formule de constitution avec deux doubles liaisons.

De l'absence d'exaltation de la *R_m* faut-il conclure qu'elles ne sont pas conjuguées ?

C'est ce que nous étudierons au chapitre suivant.

CHAPITRE SEPTIÈME

CONSTITUTION DES ALCOYLPULÉGÈNES

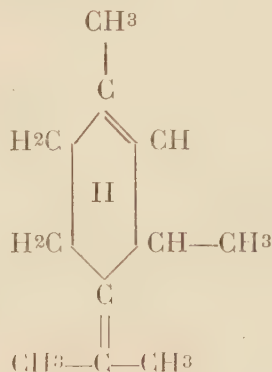
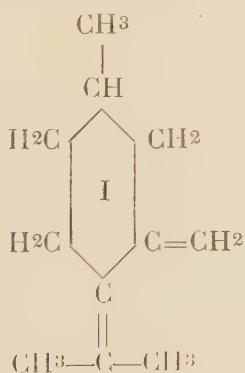
I. Généralités

La constitution du méthylpulégène a été étudiée plusieurs fois avant nous. Les résultats des expériences ont prêté à des explications contradictoires. Aussi avons-nous jugé nécessaire de reprendre cette étude.

Voyons tout d'abord quelles étaient les formules développées proposées pour nos pulégènes et les arguments qui les justifient.

Comme nous l'avons déjà signalé, le méthylpulégène fut obtenu la première fois par M. Grignard (1), par action de la pulégone sur l'iodure de méthylmagnésium. Le méthylpulégol attendu se déshydrate au cours de l'opération qui conduit directement au carbure.

Il était naturel d'admettre une déshydratation nucléaire et de représenter le carbure par la formule I :



(1) Thèse Lyon 1901.

Préparant à nouveau ce corps en 1908, Rupe et Emmerich (1) supposent une déshydratation intranucléaire en 2-3, et transposition de la double liaison ainsi créée en 1-2 (formule 2).

Leur hypothèse s'appuie sur ce fait que la réfraction moléculaire du méthylpulégène ne possède qu'une très légère exaltation. Les constantes du produit isolé par M. Grignard donnent en effet :

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 49,84} \\ \text{et celles de Rupe : Rm} \\ \text{Trouvée : 50,25} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 49,84} \\ \text{Trouvée : 50,18.} \end{array} \right.$$

Deux ans plus tard. Auwers et Eisenlohr (2), au cours d'une étude systématique des propriétés optiques des dérivés terpéniques, ne voient aucune objection à l'existence de deux doubles liaisons conjuguées.

Jusqu'alors, les chimistes ne disposaient, pour déterminer la position des doubles liaisons dans une molécule, que de méthodes d'oxydation extrêmement énergiques, chromiques, permanganiques, etc.

Parmi leurs inconvénients, on peut citer le faible rendement en produits d'oxydation, et les fréquentes isomérisations qu'elles provoquent.

D'autre part, quand elles fournissent deux ou plusieurs produits correspondant à des isomères en proportion très différentes, le moins abondant passe en général inaperçu.

Appliquées par Rupe lui-même et par son collaborateur Emmerich, ces méthodes ne leur avaient pas donné de résultats satisfaisants.

Mais les découvertes d'Harriès allaient bientôt offrir aux chercheurs une arme nouvelle. La fixation de l'ozone sur une double liaison, et la décomposition par l'eau de l'ozonide formé permet souvent d'isoler et de caractériser des produits d'oxydation correspondant à la structure de la molécule primitive.

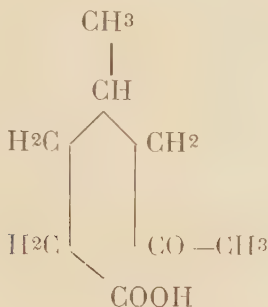
Reprenant donc l'étude de la question, Rupe, Schobel et Abegg (3) réalisèrent l'ozonisation du méthylpulégène. Elle leur

(1) Berichte (1908) t. 41, p. 1750 ; Z. B. 1908, 2, 62.

(2) Berichte (1910) t. 43, p. 527 ; Z. B. 1910, 1, 1609.

(3) Berichte (1912) t. 41, p. 1528 .

permet d'isoler un acide δ cétonique, l'acide γ -méthyl α -acétylvalérique, que nous pouvons écrire de la façon suivante :



Ce résultat s'explique aussi mal en admettant pour le méthylpulégène la formule I que la formule II. Il semble faire prévoir une double liaison en 3-4.

Auwers et Eisenlohr montrèrent alors que le méthylpulégène possède une exaltation de la dispersion moléculaire en accord avec la théorie. Ils supposèrent donc une déshydratation intranucléaire en 2-3, mais sans transposition de la double liaison en 1-2 comme le proposaient Rupe et Emmerich.

Nous avons appliqué aux alcoylpulégènes la méthode d'oxydation par l'ozone (1). Elle nous a permis de déterminer la position des doubles liaisons.

Mais j'insisterai davantage sur l'application, que nous avons faite, du mode de dosage imaginé par MM. Grignard, Dœuvre et Escourrou (2), et concernant les groupements isopropyli-dène : $=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ et forménique : $=\text{CH}_2$. Le premier est transformé en acétone et le deuxième en formol et acide formique. Le dosage de ces corps permettra, dans le cas où ils proviennent de deux isomères en présence, de déterminer la composition du corps ozonisé.

Nous avons groupé sous le nom d'ozonisations quantitatives les applications de cette méthode.

(1) Grignard et Savard. C. R. 1926, p. 422.

(2) C. R. (1922) t. 177, p. 669.

II. Ozonisations quantitatives

Bien que M. Escourrou ait donné dans sa thèse de Doctorat (1) un compte-rendu de ses expériences, j'ai cru bon d'insister quelque peu sur la valeur de la méthode et sur la technique des dosages souvent imprécis et toujours délicats.

L'appareil producteur d'ozone, que nous avons utilisé pour nos essais quantitatifs, se compose de 4 tubes de Guntz (tubes Berthelot modifiés). Ils sont suspendus dans des bouchons remplis d'eau constituant l'armature extérieure, tandis que l'armature interne est formée par l'eau qui remplit les tubes intérieurs. Les communications sont établies par des joints en mercure. Chaque élément est relié aux bornes du secondaire d'une forte bobine d'induction, capable de donner des étincelles de 20 cm. (2)

La substance à ozoniser est placée dans un barboteur, que l'on fait suivre de deux autres barboteurs semblables contenant un peu d'eau pour arrêter les produits volatils de l'ozonisation.

Le pulégène à traiter (1/100 de molécule environ) fut dissous dans l'acide acétique cristallisable, étendu de 20 à 30% d'eau distillée. Ce solvant pourrait, d'après M. Escourrou, donner sous l'action de l'ozone un peu de formol, d'acide formique et de gaz carbonique, entraînant une erreur de 6 à 7%. Nous n'avons jamais constaté phénomène semblable avec l'acide cristallisable, chimiquement pur, auquel nous avons fait appel.

Il est probable qu'il faut l'attribuer à une impureté de l'acide, et non pas à son attaque par l'ozone ou l'eau oxygénée formée.

D'autre part, dans le cas qui nous occupe, le dégagement de gaz carbonique est pratiquement nul durant toute la durée de l'ozonisation. Il faut donc en conclure que les produits de décomposition de l'ozonide sont stables vis-à-vis de l'ozone et de l'eau oxygénée (à la concentration de l'expérience).

Examinons maintenant quelles seront les conclusions que nous pourrions tirer de ces dosages.

Prenons le méthylpulégène par exemple.

S'il possède la constitution représentée par la formule I (3), son

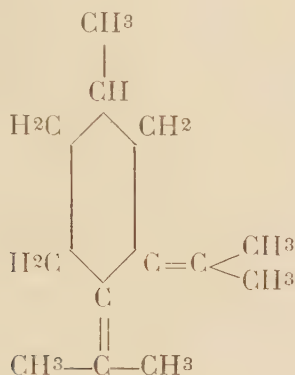
(1) Thèse. Lyon, 1925, p. 75.

(2) Escourrou. Loc. cit.

(3) Cf. p. 99

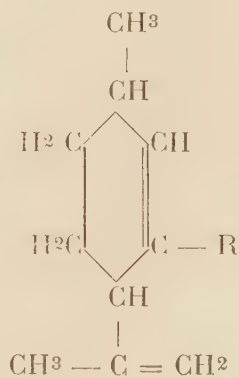
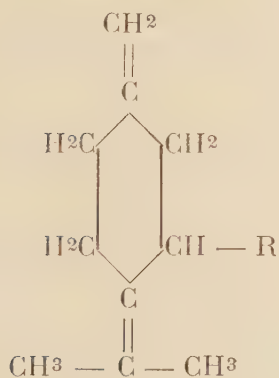
ozonisation mettra en liberté des quantités moléculaires égales de formaldéhyde + acide formique, et d'acétone. Si la double liaison créée par la déshydratation est en totalité ou partie intranucléaire, la proportion de formol + acide formique trouvée variera dans le même rapport.

Examinons maintenant l'isopropylpulégène. Si la déshydratation du pulégol s'est faite sur le groupement isopropyle, le carbure possédera la constitution :



et par conséquent nous trouverons une quantité moléculaire double d'acétone et pas de formol-acide formique. Si cette double liaison est intranucléaire, en totalité ou partie, la quantité d'acétone trouvée variera dans le même sens.

Enfin, si avec tous les pulégènes envisagés, nous retrouvons du formol+acide formique, il faudra admettre une double liaison en 1(7) ou en 8-9 :



Si ce formol acide formique est complémentaire de l'acétone, on saura alors que la double liaison 4(8) s'est partiellement transposée en 8-9, car si elle s'était déplacée en 1(7), on trouverait 100% d'acétone.

Ces quelques exemples suffisent à montrer l'extrême fécondité de cette méthode d'analyse.

Mais hâtons-nous d'ajouter qu'elle n'est pas sans danger, ni difficulté. En effet, la liqueur de décomposition de l'ozonide contient : du formol, de l'acide formique, de l'acétone, un ou plusieurs acides, cétoniques ou non, provenant de l'oxydation du noyau hexaméthylénique. Le dosage de l'un des éléments ne doit pas être faussé par la présence des autres.

Dosage de l'acétone. — La solution aqueuse de l'ozonide est amenée à 100 cmc. On s'assure par un chauffage suffisant que celui-ci est complètement décomposé. On distille alors dans un ballon surmonté d'une bonne colonne rectificatrice. Elle communique avec un excellent réfrigérant descendant aboutissant dans un vase gradué contenant 60 cmc d'eau distillée et entouré de glace.

La chauffage est poussé très lentement. Quant la vapeur atteint le haut de la colonne et que les premières gouttes commencent à distiller à son extrémité, on baisse le feu. La vapeur de la colonne se condense et retombe dans le ballon. On répète l'opération 4 ou 5 fois de suite en ne distillant que quelques gouttes de liquide. On vérifie qu'une goutte de distillat ne contient plus d'acétone.

On lave soigneusement le réfrigérant et son tube abducteur et mélange les eaux de lavage aux 60 cmc. du flacon récepteur. On complète à 100 cmc.

On parvient ainsi à recueillir toute l'acétone de la solution primitive. Si l'opération est conduite avec soin, elle n'entraîne que des quantités insignifiantes de formol.

Le dosage de l'acétone s'effectue par la méthode de Messinger (1) : on mélange 10 à 20 cmc d'une solution de potasse N/1 à 1 ou 2 cmc de la liqueur à titrer, et on agite fortement. On fait

(1) Berichte (1888) t. 21, p. 3366.

ensuite couler 20 cmc d'une solution d'iode N/5 goutte à goutte et on agite jusqu'à ce que la solution soit claire.

On acidifie alors avec une solution d'acide chlorhydrique ($d = 1,025$) en quantité correspondant à la potasse primitive.

On titre l'iode par l'hyposulfite N/10. Six atomes d'iode correspondent à une molécule d'acétone.

Si la liqueur à doser contient un peu de formol, celui-ci se trouve dosé en même temps que l'acétone. On le détermine alors colorimétriquement, au moyen du réactif de Grosse-Bohle (1), par comparaison avec une série de types à teneur connue en formol.

Dosage de la formaldéhyde. — 10 cmc de la solution à essayer sont mélangés à 1 ou 2 cmc d'une solution d'acide chlorhydrique de poids spécifique : 1,124. Puis on ajoute 1 cmc de réactif de Grosse-Bohle.

Suivant la concentration en formald., la solution se colore, au bout de quelques minutes ou de plusieurs heures, en bleu-violet-rouge.

Il est nécessaire de n'ajouter le réactif colorimétrique qu'en dernier lieu. Ce dosage est assez précis avec des solutions aqueuses de formaldéhyde extrêmement étendues. Une très légère variation de concentration influe considérablement sur l'intensité et l'évolution de la coloration.

Mais la présence de l'eau oxygénée due à la décomposition de l'ozonide peut souvent induire en erreur. Elle retarde en effet, l'apparition de la coloration et consomme le gaz sulfureux du réactif de Grosse-Bohle.

Il est donc prudent d'employer un très gros excès de ce dernier.

Il n'est pas impossible de déterminer approximativement, par le calcul, le teneur en eau oxygénée de la solution à titrer. Aussi avons-nous réalisé des types colométriques contenant de semblables quantités de cet élément perturbateur.

Il est parfaitement exact, comme l'indique M. Escourrou (2),

(1) Zeit. Unters. Nahr. Genussmittel (1907) t. 14, p. 89-246.

(2) Thèse Lyon (1925) p. 94.

qu'une solution concentrée de formald. ne peut être titrée colorimétriquement d'une manière satisfaisante. La coloration évolue tellement rapidement, et est d'une telle intensité, qu'il devient impossible de distinguer entre une solution à 10% et une à 20%, entre une à 30% et une à 50%.

Mais la variante, recommandée par ce chimiste, ne nous a pas donné satisfaction. Elle consiste à oxyder le formol en acide formique au moyen de l'eau oxygénée et de l'oxyde rouge de mercure. Dans ces conditions j'ai toujours constaté une attaque des produits secondaires (acides bibasiques ou cétoniques provenant de la coupure de l'ozonide). Elle s'accompagne d'un dégagement de gaz carbonique qui rendait nos dosages complètement fantaisistes.

Ce procédé pouvait donner de bons résultats avec les ozonides de M. Escourrou, fournissant de l'acide lévulique, mais il n'est pas applicable à nos pulégènes en raison de l'oxydation secondaire de l'acide γ -méthyl, α -acétylvalérique.

J'ai, au contraire, obtenu des résultats tout à fait satisfaisants en diluant la solution à titrer jusqu'à ce que sa concentration en formol soit comprise entre 0,05 et 2%.

Dosage de l'acide formique. — L'acide formique est dosé dans la solution demeurée dans le ballon après avoir chassé l'acétone. On ramène le volume à 100 cmc et titre l'acide formique par la méthode de Liebig.

10 à 20 cmc de la liqueur sont chauffés doucement avec un excès d'oxyde rouge de mercure (10 fois la quantité théorique) jusqu'à ébullition commençante. Le gaz carbonique est balayé par un courant d'azote ou d'oxygène et recueilli dans des barboteurs à baryte N/10. On arrête auparavant les vapeurs acides de la solution par un, ou même deux, réfrigérants verticaux.

Il est certain que cette détermination est souvent sujette à caution. Son principal inconvénient réside dans une oxydation des produits secondaires, pouvant donner du gaz carbonique par action de l'eau oxygénée et de l'oxyde rouge de mercure. C'est pourquoi la transformation du formol en acide formique par addition d'eau oxygénée nous paraît à priori très dangereuse.

Pour que les dosages d'acide formique soient valables, il est

nécessaire de vérifier que le gaz carbonique n'a pas d'autre origine, en dehors de cet acide. Dans ce cas le dosage est possible et assez exact. Sinon, il serait imprudent de lui accorder une trop grande confiance. On pourrait alors faire un essai parallèle sur les corps représentant les produits secondaires de l'ozonisation, ou, à défaut, sur des corps du même type. On évaluerait ainsi l'importance de l'erreur. (1)

On trouvera plus loin (p. 116) une vérification de la valeur de la méthode.

Ozonisation des alcoylpulégènes.

Les carbures que nous avons soumis à cette méthode d'analyse sont : les méthyl, propyl, isopropyl, butypulégènes.

Examinons le tableau des résultats et voyons les conclusions que l'on peut en déduire.

On a supposé que l'alcoylpulégène ozonisé devrait donner des quantités moléculaires égales en acétone ou en formald.+acide formique. On a exprimé les résultats trouvés en % de ces valeurs théoriques.

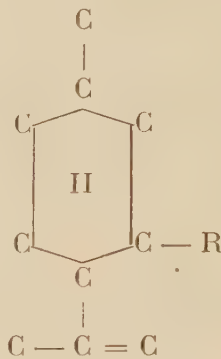
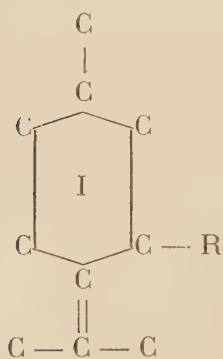
Pulégènes	Acétone	formald. + ac. form.	total
Méthylpulégène	28	68	96
Propyl —	77	24	101
Isopropyl —	56	43	99
Butyl —	45	58	103

Tous les carbures envisagés mettent en liberté une quantité d'acétone inférieure à la théorie. Leur squelette ne peut donc être être représenté uniquement par le schéma I.

Mais leur ozonisation donne toujours une certaine proportion de formol qui est, aux erreurs de dosage près, complémentaire de

(1) Ce travail a été effectué par M. Dœuvre sur l'acide lévulique.

celle de l'acétone. Ils ne peuvent pas davantage être représentés uniquement par le squelette II.



Puisque l'acétone et le formol + acide formique sont complémentaires, il en résulte que les alcoylpulégènes sont probablement des mélanges en proportions variables de deux formes. La première, forme α , correspond au squelette II, l'autre, forme β , au squelette I.

La tautomérisation du groupement isopropylidène $=C(CH_3)_2$ en groupement limonénique $CH_3 - C = CH_2$ se produit
 $\quad \quad \quad |$
probablement sous l'influence de l'agent de déshydratation.

Si on examine maintenant les deux cas particuliers du méthyl et de l'isopropylpulégène, on peut conclure :

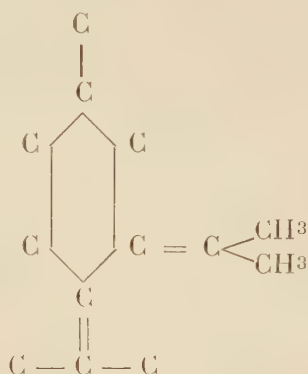
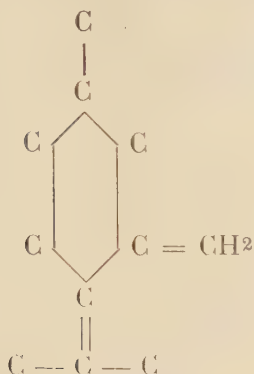
Que la déshydratation de l'alcool tertiaire correspondant ne s'est pas effectuée en empruntant un atome d'hydrogène au carbone du radical alcoyle soudé au noyau.

En effet, l'ozonisation du méthyl et de l'isopropylpulégène donnerait alors : acétone + formald + ac. formique > 100 .

Une autre preuve à l'appui de cette hypothèse réside dans la possibilité de déshydratation du phénylpulégol.

Remarque. — Dans le cas des deux hydrocarbures précédents, on pourrait supposer que le formol d'une part, et l'acétone d'autre part, correspondent aux constitutions suivantes, qui représente-

raient une certaine forme de l'hydrocarbure, créée par une déshydratation nucléaire partielle :



Mais alors on ne s'expliquerait pas :

1° Dans le cas du méthylpulégène : *a*) que l'acétone soit déficitaire (28 au lieu de 100 %) ; *b*) que le formol soit exactement complémentaire de l'acétone.

2° Dans le cas de l'isopropylpulégène : *a*) que l'acétone soit déficitaire (56 au lieu de 200 %) ; *b*) que l'on retrouve du formol ; *c*) que ce formol soit complémentaire de l'acétone.

Nous concluons donc :

1° Que la déshydratation des alcoylpulégols est intranucléaire ;

2° Que la présence d'une forme α permet seule d'expliquer la formation de formald. en quantité complémentaire de l'acétone, et cela pour tous les alcoylpulégènes.

Il reste maintenant à déterminer la position de la double liaison créée par la déshydratation. Nous savons qu'elle est intranucléaire.

La forme α peut l'admettre en 2-3 ou en 3-4. La forme β ne peut l'admettre qu'en 2-3 (1).

C'est l'examen des produits d'oxydation de la molécule qui nous permettra de conclure. Pour cela nous avons effectué des ozonisations quantitatives.

(1) Réserve faite de sa transposition possible en 1-2.

III. Ozonisations qualitatives

Ces ozonisations s'effectuent en milieu anhydre, afin d'éviter la formation d'eau oxygénée qui pourrait oxyder le composé caractéristique à isoler. Dans ces conditions, l'ozonide ne se décompose pas au fur et à mesure de sa formation comme dans les essais quantitatifs. Il est donc nécessaire de n'opérer que sur 5 ou 6 g. de produit à la fois et de prendre les plus grandes précautions dans les manipulations. La décomposition explosive des ozonides est particulièrement dangereuse.

On réunira ensuite les produits résultant de 3 ou 4 opérations successives afin d'en avoir en main une quantité suffisante.

Nous avons repris l'ozonisation du méthylpulgène déjà réalisée par Rupe et ses collaborateurs (1). Ces chimistes avaient constaté la formation d'acétone (mais en quantité très faible) qu'ils entraînaient à la vapeur d'eau après avoir neutralisé la solution par une lessive de soude. Ils ne pouvaient ainsi entraîner l'acide formique, restant dans la solution à l'état de formiate, ni le formol qui ne passe que très difficilement à la distillation par la vapeur (2).

Le résidu de la distillation était ensuite acidifié, additionné de chlorure de sodium et extrait à l'éther.

Finalement on isolait un acide cétonique bouillant à 171° sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et donnant une semicarbazone fondant à 150°.

Sa constitution, que Rupe détermina par deux oxydations successives, est celle de l'acide ν -méthyl α -acétylvalérique (Cf. p. 101).

A partir de 40 g. de méthylpulgène, on obtint 10 g. de cet acide, ce qui représente un rendement de 33%.

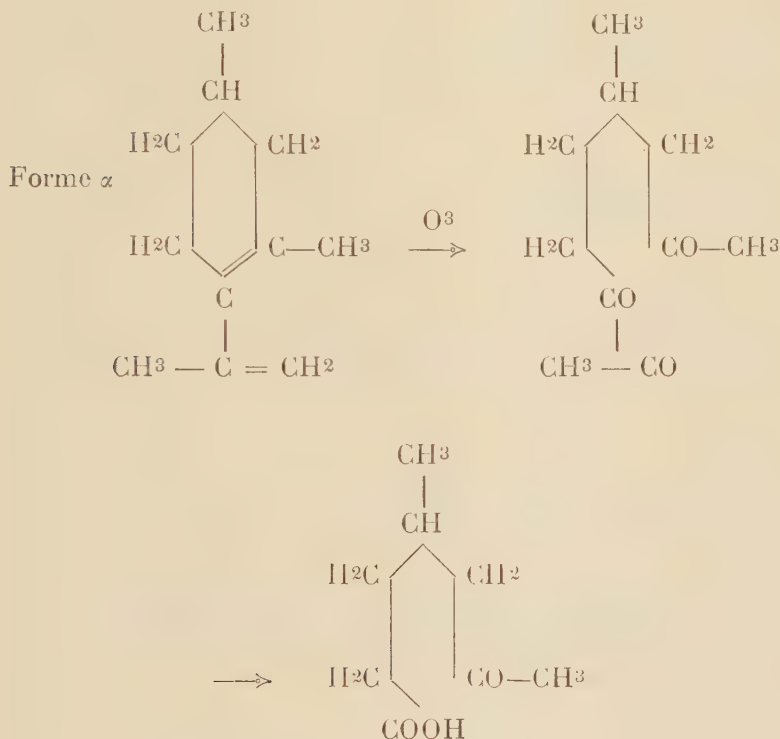
Nos expériences confirmèrent en tous points ces résultats, mais dans la solution aqueuse, après extraction à l'éther, nous avons pu isoler après évaporation, une petite quantité d'acide α -méthylglutarique.

Comme je l'ai déjà fait remarquer, la formation d'acide ν -méthyl α -acétylvalérique, suppose une double liaison en 3-4 dans le méthylpulgène.

(1) Berichte t. 45, p. 1528 (1912).

(2) Nous n'avons jamais retrouvé que des traces de formol à côté de l'acétone entraînée.

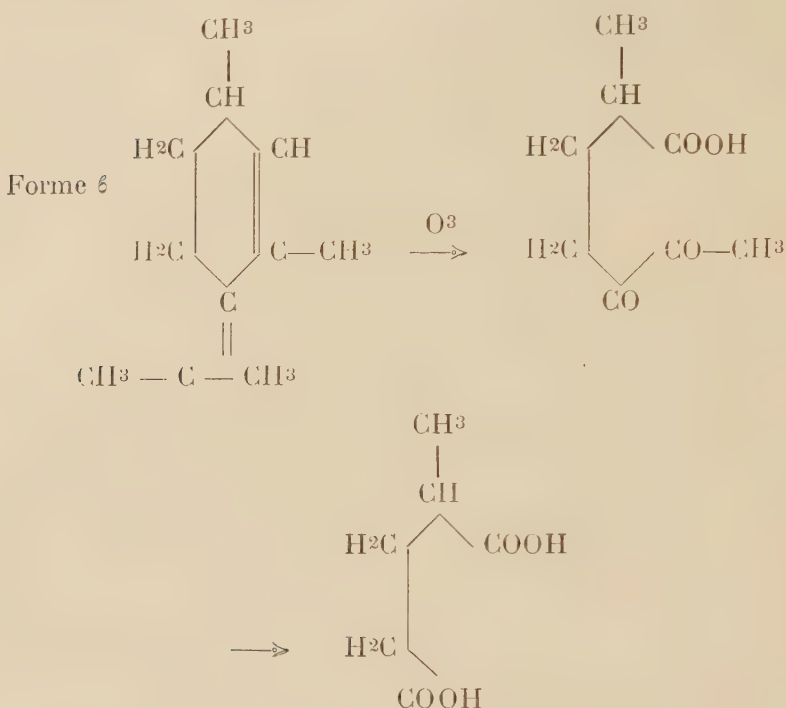
Cette hypothèse, qui n'était pas acceptable quand nous admettions la double liaison initiale en 4(8), devient au contraire parfaitement plausible quand nous savons maintenant que le méthylpulgène contient 70% de forme α . L'acide γ -méthyl β -acétylvalérique sera engendré par son oxydation, et la constitution de l' α -méthylpulgène représentée par la formule suivante :



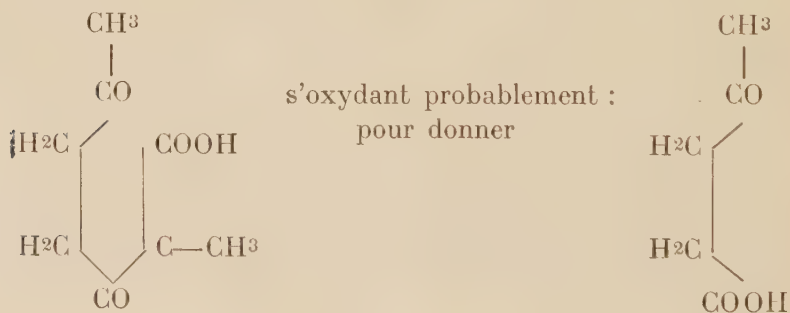
On comprend facilement que Rupe et ses collaborateurs, qui n'étaient pas guidés par les résultats des ozonisations quantitatives, furent surpris d'isoler cet acide cétonique, dont la constitution ne cadrerait pas avec le squelette alors admis pour les alcoylpulgènes.

L'acide α -méthylglutarique, que nous n'avons obtenu qu'en très petite quantité, (2 à 3 g.), provient de l'oxydation de la forme ϵ

qui ne constitue que 30% du carbure primitif. Le rendement est donc de 54% environ :



Si la double liaison créée par la déshydratation s'était transposée en 1-2, on aurait au contraire obtenu l'acide :



c'est-à-dire l'acide acétylpropionique.

Si maintenant, au lieu d'ozoniser le méthylpulégène, nous répétons les expériences précédentes sur le propylpulégène qui contient 77 % de forme ϵ , c'est l'acide α -méthylglutarique qui devient le principal produit d'oxydation.

15 g. d'hydrocarbure ont fourni 6 g. d'acide α -méthylglutarique, ce qui représente un rendement de 81 %. On devrait obtenir d'autre part 3 g. d'acide γ -méthyl β -isopropionyl-valérique. Nous avons bien séparé 2,5 g. d'une substance huileuse insoluble, bouillant vers 190° sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$, mais la faible quantité de matière obtenue nous a empêché d'en faire l'étude.

Conclusion. — Nous croyons donc avoir ainsi établi la constitution des alcoylpulégènes. Ce sont des mélanges en proportions variables de deux formes isomères α et ϵ . Il est probable que les chiffres que nous avons déterminés ne correspondent pas à des équilibres stables, mais dépendent essentiellement du mode de déshydratation employé. Nous n'avons pas étudié l'influence du déshydratant sur la proportion des formes en présence.

Remarque. — Nous avons signalé au début de ce chapitre que le méthylpulégène (1), ne présente qu'une très faible exaltation de la réfraction moléculaire. Celui que nous avons isolé présente une ΔR_m de : 1,05. Mais à mesure que la masse moléculaire augmente, la R_m du carbure se rapproche de plus en plus de la valeur théorique. Pour le phényl et le benzylpulégène, elle est même légèrement inférieure.

Or, l'étude de la constitution de ces hydrocarbures nous a montré l'existence de deux doubles liaisons conjuguées. Que devons-nous penser de cette anomalie ?

Reportons-nous aux remarquables recherches d'Auwers et d'Eisenlohr (2) sur la réfraction moléculaire. Ces auteurs ont constaté que l'introduction d'une chaîne latérale, sur l'un des carbones centraux d'un système conjugué, diminue l'exaltation

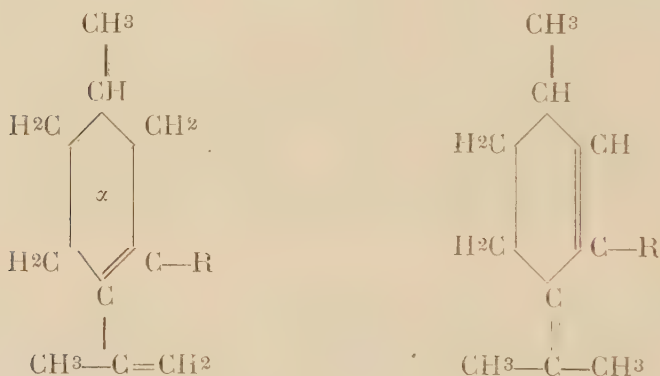
(1) Préparé par Rupe.

(2) Berichte (1910) t. 43, p. 813.

de la réfraction moléculaire. D'autre part, une liaison intranucléaire conjuguée d'une liaison extranucléaire, perd de l'activité dans les mêmes conditions. Les auteurs emploient l'expression de « système conjugué masqué » pour expliquer le manque d'exaltation des corps suivants : isocarvestrène (1), cyclopentadiène (2), méthylmenthatriène (3), etc.

Or, les doubles liaisons conjuguées des alcoylpulégènes constituent elles aussi un système masqué.

La forme α voit les deux carbones centraux de son système conjugué porter non de l'hydrogène mais des carbones substi-



tuants. Il en est de même pour la forme β . L'un de ses carbones centraux porte même le radical R dont l'influence sera d'autant grande qu'il sera plus lourd.

Ainsi se trouve peut-être expliquée l'absence d'exaltation de réfraction moléculaire des alcoylpulégènes.

(1) Cf. Fischer et Perkin. Journ. Chem. Soc. (1908) t. 93, p. 1890. Auwers et Eisonlohr. Berichte (1910) t. 43, p. 823.

(2) Cf. Kracmen et Spilker. Berichte (1896) t. 29, p. 552 ; Eykman ; Lentral, 1, 1211 ; Auwers et Eisonlohr. Berichte (1910) t. 43, p. 820.

(3) Rupe et Litenham Berichte (1906) t. 39, 0. 1119 ; Klager et Sonner. Berichte (1906) t. 39, p. 2306 ; Llages. Berichte (1907) t. 40, p. 2360 ; Rupe-Berichte (1908) t. 41, 1393.

CONSTITUTION DES ALCOYLPULÉGOLS ET DE LA PULÉGONE

Les proportions essentiellement variables, dans lesquelles se trouvent en présence les deux formes α et β des pulégènes, prouvent qu'il se produit une transposition à la déshydratation. Cette transposition a lieu en faveur de la forme α . Il n'en reste pas moins vrai que la forme α existe peut-être dans l'alcoylpulégol, et même dans la pulégone primitive.

C'est pourquoi nous les avons soumis à l'ozonisation quantitative.

Ozonisation des alcoylpulégols.

On constate toujours la formation d'une certaine quantité de formaldéhyde. D'autre part, le dosage de l'acétone donne toujours des chiffres trop faibles par rapport à la théorie, mais complémentaires à 100 de ceux trouvés pour le formol.

Il en résulte que nos alcoylpulégols ne sont pas des corps purs, mais des mélanges de deux formes α et β . Leur rapport est constant pour tous les pulégols et correspond à 15 à 18% de forme α pour 85 à 82% de forme β .

A la déshydratation, il se produira donc une transposition en faveur de la première, puisque les pulégènes en contiennent toujours plus de 18%.

Voici le tableau de nos résultats :

Pulégol	Acétone %	formald. %	Acide formique %	α	β	Total
Ethylpulég	85	traces	15	15	85	100
Propyl —	82	1,8	14,5	16,3	82	98,3
Isopropyl	83	1	16	17	83	100
Butyl —	82	2	13,5	15,5	82	97,5
Amyl —	82	traces	18	18	81	99

Ozonisation de la pulégone.

Comme il était naturel de ne pas imputer à l'action du réactif de Grignard l'origine de la forme α , nous avons alors ozonisé la pulégone elle-même.

Elle était extraite de l'essence de menthe pouliot par simple rectification; et, après une nouvelle distillation fractionnée, on avait isolé un produit passant à 73-74° sous 3 $\frac{m}{m}$ et toujours considéré jusqu'à maintenant comme de la pulégone pure.

Il n'en est rien. Les dosages révèlent en effet qu'il contient lui aussi 15 à 18% de forme α (isopulégone). Quatre ozonisations nous ont donné les résultats suivants : 15,7 ; 16,4 ; 17,5 ; 16. On ne saurait souhaiter meilleure concordance.

Ainsi donc notre pulégone contenait de l'isopulégone, sur laquelle le magnésien agit parallèlement, puisque les proportions des deux formes se retrouvent inchangées dans les pulégols.

Nous verrons plus loin (p. 139) qu'il nous a été possible d'avoir en main les deux formes α et δ de la pulégone. Nous avons alors préparé l'éthylpulégol- α pur, et l'éthylpulégol- δ pur. Si on les déshydrate, le premier donne un α -éthylpulégène pur, le deuxième donne un mélange des deux formes. Ainsi donc, voilà bien établi que la transposition s'effectue uniquement de la forme δ à la forme α .

ÉTUDE DE LA VALEUR DE LA MÉTHODE DE DOSAGE PAR L'OZONE

En possession de deux formes à l'état pur il nous est maintenant possible de faire une étude systématique de la valeur de la méthode de dosage par l'ozone. Pour cela, nous avons constitué des mélanges en proportions variables de pulégone et d'isopulégone, de pulégols et d'isopulégols. Nous avons vérifié en mesurant leur indice de réfraction qu'ils ne subissent pas, avec le temps, de transposition.

Les dosages de l'ozone ont toujours coïncidé à 3 ou 4% près avec la composition du mélange.

D'autre part, on a vu que la décomposition des ozonides des pulégènes donne de l'acide α -méthylglutarique un acide cétonique, qui, dans le cas du méthylpulégène, est l'acide γ -méthyl β -acétylvalérique. Il importait de vérifier que ces corps ne donnent pas de gaz carbonique, par chauffage en présence d'oxyde rouge de mercure. Le dosage de l'acide formique serait alors complètement faussé.

Heureusement il n'en est rien, mais il n'en serait pas de même si l'on voulait oxyder le formol par un excès d'eau oxygénée. C'est pourquoi nous avons toujours dosé le formol par colorimétrie.

Nous avons encore vérifié la valeur de la méthode au moyen de mélanges connus d'éthylpulégol (forme β) et d'éthylisopulégol (forme α).

Les résultats des dosages sont encore satisfaisants. On les trouvera plus loin, aux « Compléments techniques ».

Pour conclure, je dirai que l'analyse par l'ozone nous a toujours donné d'heureux résultats. Jamais nous n'avons constaté, contrairement aux affirmations de Verley (1), que l'ozone produise des transpositions.

(1) Bull. Soc. Chim. 1924, t. 35, p. 1653.

COMPLÉMENTS TECHNIQUES

AU CHAPITRE SEPTIÈME

Ozonisations quantitatives.

Nous avons indiqué p. 102 quel était l'appareil utilisé pour nos ozonisations quantitatives et la méthode suivie pour doser les formes α et β . On trouvera ici les résultats numériques des analyses.

Deux ozonisations furent effectuées sur chaque hydrocarbure. Le premier ozonide était décomposé par 100cmc d'eau et le deuxième par 250 cmc. J'ai tenu à effectuer deux dosages à des dilutions différentes afin de vérifier que la concentration de l'eau oxygénée n'influe pas sur la constance des résultats.

Ozonisation Substance : 1,6578 g. (I) ; 1,9690 g. (II).
du méthyl- Acide formique dosé par Hgo : 0,2953 (I) ; 0,3529 (II).
pulégène Acide formique dosé par Grosse-Bohle : 0,02 (I) ; 0,015 (II).
 Acétone : 0,1799 (I) ; 0,2175 (II).

D'où :

		Calculé (1)	Trouvé	%
		—	—	—
Acide formique	I	0,508	0,315	62
	II	0,603	0,367	61
Acétone	I	0,641	0,179	28
	II	0,761	0,217	28,5

(1) On a supposé que un mol. de produit ozonisé devrait donner 1 mol. d'acide formique ou 1 mol. d'acétone.

onisation
propyl-
ulégène

Substance : 1,2869 g. (I) ; 1,4101 g. (II).
Acide formique dosé par Hgo : 0,0904 (I) ; 0,0883 (II).
Acide formique dosé par Grosse-Bohle : traces (I) ; 0,01 (II).
Acétone : 0,3256 (I) ; 0,3445 (II).

D'où :

		Calculé	Trouvé	%
		—	—	—
Acide formique	I	0,332	0,090	24
	II	0,364	0,098	27
Acétone	I	0,419	0,325	77,4
	II	0,459	0,344	75

onisation
l'isopro-
pulégène

Substance : 1,4023 g. (I) ; 1,3111 g. (II).
Acide formique dosé par Hgo : 0,1541 (I) ; 0,1423 (II).
Acide formique dosé par Grosse-Bohle : traces (I) ; traces (II).
Acétone : 0,2581 (I) ; 0,2520 (II).

D'où :

		Calculé	Trouvé	%
		—	—	—
Acide formique	I	0,362	0,154	42,5
	II	0,338	0,142	42
Acétone	I	0,451	0,258	56,4
	II	0,427	0,252	58

onisation
lu butyl-
pulégène

Substance : 1,5914 g. (I) ; 1,8001 g. (II).
Acide formique dosé par Hgo : 0,2201 (I) ; 0,2282 (II).
Acide formique dosé par Grosse-Bohle : traces (I) ; 0,02 (II).
Acétone : 0,2139 (I) ; 0,2229 (II).

D'où :

		Calculé	Trouvé	%
		—	—	—
Acide formique	I	0,381	0,220	57,7
	II	0,431	0,248	59
Acétone	I	0,480	0,213	44,5
	II	0,543	0,222	41

*Ozonisation
de l'éthyl-
pulégol*

Substance : 1,629 g. (I) ; 1,5471 (II).
Acide formique dosé par Hgo : 0,0616 (I).
Acide formique dosé par Grosse-Bohle : néant (I).
Acétone : 0,803

D'où :

		Calculé	Trouvé	%
		—	—	—
Acide formique	I	0,411	0,061	15
	II	0,389	0,061	17
Acétone	I	0,519	0,441	85
	II	0,493	0,419	85

*Ozonisation
du propyl-
pulégol*

Sustances : 1,985 g.
Acide formique dosé par Hgo ; 0,076
Acide formique dosé par Grosse-Bohle : traces.
Acétone : 0,481.

D'où :

		Calculé	Trouvé	%
		—	—	—
Acide formique	I	0,465	0,076	16,3
Acétone	I	0,587	0,481	82

*Ozonisation
de l'isopro-
pylpulégol*

Substance : 1,722 g.
Acide formique dosé par Hgo : 0,068.
Acide formique dosé par Grosse-Bohle : néant.
Acétone : 0,422.

D'où :

		Calculé	Trouvé	%
		—	—	—
Acide formique		0,404	0,068	17
Acétone		0,509	0,422	83

nisation
butyl-
ilégol

Substance : 1,879 g.
Acide formique dosé par Hgo : 0,052.
Acide formique dosé par Grosse-Bohle : 0,012.
Acétone : 0,425.

D'où :

	Calculé	Trouvé	%
	—	—	—
Acide formique	0,411	0,064	15,5
Acétone	0,519	0,425	82

nisation
l'amyl-
ilégol

Substance : 2,044 g.
Acide formique dosé par Hgo : 0,075.
Acide formique dosé par Grosse-Bohle : néant.
Acétone : 0,428.

D'où :

	Calculé	Trouvé	%
	—	—	—
Acide formique	0,419	0,075	18
Acétone	0,529	0,428	81

nisation
la pulé-
séparée
l'essence
menthe
liot par
tillation

Substance : 1,431 g. (I) ; 1,601 (II) ; 1,721 (III) ; 1,454 (IV).
Acide formique dosé par Hgo : 0,068 (I) ; 0,064 (II).
0,081 (III) ; 0,060 (IV).
Acide formique dosé par Grosse-Bohle : néant (I) ; 0,015 (II) ;
0,01 (III) ; traces (IV).
Acétone : 0,458 (I) ; 0,519 (II) ; 0,531 (III) ; 0,469 (IV).

D'où :

	Calculé	Trouvé	%
	—	—	—
Acide formique I	0,433	0,068	15,7
II	0,484	0,079	16,4
III	0,521	0,091	17,5
IV	0,440	0,060	16

		Calculé	Trouvé	%
		—	—	—
Acétone	I	0,546	0,458	84
	II	0,611	0,519	85
	III	0,656	0,531	81
	IV	0,552	0,469	85

Ozonisation de l'énol de la pulégone précédente Substance : 1,535 g. (I) ; 1,621 g. (II).
 Acide formique dosé par Hgo : 0,078 (I) ; 0,076 (II),
 Acide formique dosé par Grosse-Bohle : néant (I) ; néant (II).
 Acétone : 0,497 (I) ; 0,518 (II).

D'où :

		Calculé	Trouvé	%
		—	—	—
Acide formique	I	0,464	0,078	17
	II	0,490	0,076	15,5
Acétone	I	0,585	0,497	85
	II	0,624	0,518	83

Dosages par l'ozone des mélanges en proportions connues de pulégone (β pure) et d'isopulégone (forme α).

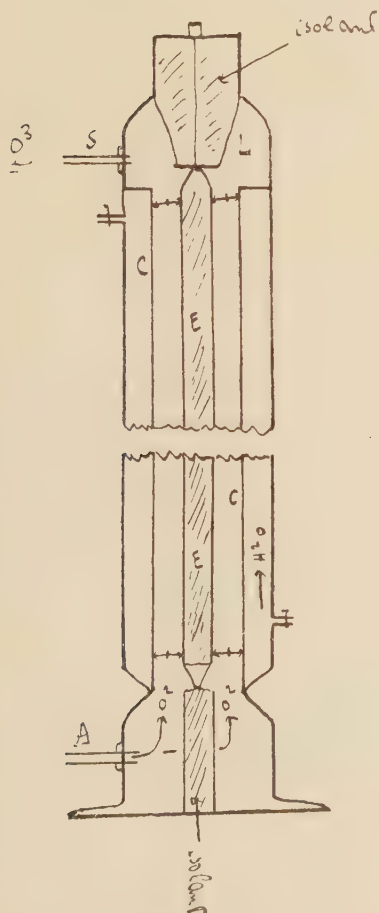
Mélange primitif pulég. % isopulég. %		gr. liqueur ozonisée	Acide formique dosé par H g O	Acide formique dosé par G. B.	Acétone	Ac. form. 1 théorique	Acétone 1 théorique	Trouvé pulég. % isopulég. %	
100	0	1,778	0	traces	0,664	0	0,678	98	traces
80	20	1,659	0,115	traces	0,500	0,502	0,633	79	23
60	40	1,408	0,170	traces	0,327	0,425	0,537	61	40
50	50	1,913	0,308	0,01	0,350	0,578	0,730	48	55
35	65	1,328	0,258	0,007	0,167	0,402	0,506	33	66
25	75	1,613	0,370	0,005	0,154	0,488	0,615	25	77
10	90	1,876	0,520	0,008	0,086	0,568	0,716	12	93
5	95	1,768	0,501	0,019	0,027	0,535	0,675	4	97
0	100	1,510	0,265	0,210	0	0,457	0	0	104

(1) L'acide formique et l'acétone sont calculés en supposant que 1 mol. du produit ozonisé donnerait 1 mol. d'acide formique ou 1 mol. d'acétone.
 Le formol dosé par colorimétrie est exprimé en acide-formique.

**Dosages par l'ozone des mélanges en proportions connues
d'éthylpugénol (β pure) et d'éthylisopulégol (forme α)**

Mélange primitif % β % α		g. liqueur ozonisée	acide formique dosé par Hgo.	acide formique dosé par G. B.	acétone	acide formique théorique	acétone théorique	Trouvé % β % α	
100	0	1,805	néant	néant	0,574	néant	0,586	98	0
75	25	2,012	0,132	traces	0,468	0,508	0,641	73	26
50	50	1,906	0,190	0,050	0,315	0,482	0,607	52	50
30	70	1,715	0,247	0,060	0,147	0,433	0,546	27	71
20	80	2,103	0,370	0,055	0,140	0,531	0,670	21	80
5	95	1,826	0,347	0,100	0,083	0,461	0,582	4	97
0	100	1,778	0,258	0,200	néant	0,449	néant	0	102

II. Ozonisations qualitatives



Ces ozonisations ont été réalisées au moyen d'un appareillage industriel permettant de traiter rapidement des quantités assez importantes de substance.

L'installation en étant toute récente (1), nous croyons utile de la décrire quelque peu et de consigner ici quelques résultats préliminaires pouvant guider nos successeurs dans la mise au point de la méthode.

Production de l'ozone.— L'ozoniseur est un appareil système Van Der Made constitué schématiquement de la façon suivante :

(1) Je dois les plus chaleureux remerciements à MM. Dœuvre et Duch, préparateurs à la Faculté des Sciences qui ont réalisé le montage et l'essai de l'appareil.

une suppression dans l'appareil, peut être supprimé sans inconvénient.

Installation électrique. — L'éfluve éclate entre l'électrode d'aluminium, portée à un potentiel de 8000 volts, et son enveloppe de verre reliée à la terre. Le courant continu de 110 volts fourni par la compagnie passe d'abord dans une commutatrice qui le transforme en courant alternatif de 80 volts. Ce courant est alors envoyé dans le primaire d'un transformateur dont le secondaire fournit un courant de 8000 volts.

Les intensités sont réglables par deux rhéostats R R' qui commandent la commutatrice et le transformateur.

Pour mettre l'appareil en marche, on envoie le courant dans la commutatrice, sa manette de résistance étant au minimum (1), et le circuit du transformateur étant ouvert. On pousse ensuite, progressivement la commutatrice au maximum. Quand elle a pris la vitesse normale de rotation, on ferme le circuit du transformateur, sa manette de rhéostat étant au minimum. On augmente ensuite l'intensité jusqu'à apparition d'étincelles blanches à la surface de l'électrode.

Pour arrêter l'appareil, on procède rigoureusement dans l'ordre inverse.

L'un des pôles secondaires du transformateur est relié à l'électrode centrale de l'ozoniseur et l'autre à la terre.

Vitesse de marche. — On sait que la production de l'ozone commence par augmenter quand la vitesse de passage de l'oxygène croît, puis passe par un maximum et diminue.

Nous avons dosé, par l'iodure de potassium et l'hyposulfite, l'ozone produit avec des vitesses de marche différentes.

(1) Les termes « minimum » « maximum » signifient ici minimum d'intensité, maximum d'intensité.

On trouve :

Litres O ³ à la minute	Gr. O ³ obtenu en une minute	Concentration en vol de l'air ozonisé
0,235	0,0015	0,3 %
0,310	0,0046	0,7 —
0,344	0,0056	0,7 —
0,500	0,0046	0,4 —
3,333	0,0287	0,4 —
5,000	0,0504	0,5 —

On voit donc que les plus fortes concentrations en ozone sont obtenues pour des débits variant de 300 à 350 cmc. à la minute. Mais alors la quantité d'ozone formée est faible, 46 à 56 mmg.

Pour des débits supérieurs, la concentration qui se maintient sensiblement constante (0,4%) est plus faible, mais la proportion d'ozone formée à la minute est 10 fois plus forte.

L'appareil est donc construit pour fonctionner avec un puissant courant d'oxygène. D'où il résulte qu'il ne pourra convenir aux ozonisations quantitatives exigeant un débit très lent (200cmc à la minute) d'oxygène fortement ozonisé (3% environ).

Nous n'avons pas pu utiliser les rendements maxima de l'appareil au cours de nos ozonisations qualitatives. Le courant gazeux est en effet tellement rapide que la substance à ozoniser est facilement entraînée. Il est impossible de dépasser une vitesse de 600 à 800 cmc à la minute. L'opération portait sur 5 g. de substance, représentant environ 1/30 de molécule (pulégone M=152). Le temps nécessaire pour ozoniser une double liaison fut de 3 h. 30 environ.

Bien que fournissant un oxygène faiblement ozonisé (1), cet appareil permet comme on le voit, de traiter rapidement une quantité relativement importante de produit. Il aurait fallut 12 heures avec l'ancien appareil.

(1) On étudie actuellement la transformation de cet appareil en vue d'obtenir de fortes concentrations en ozone.

CHAPITRE HUITIÈME

CARACTÉRISATION DE L'ISOPULÉGONE DANS L'ESSENCE DE MENTHE POULIOT

L'analyse par l'ozone nous a montré que la pulégone (1) n'est pas un corps pur, mais contient 15 à 18% d'isopulégone. Nous avons donc été amené à effectuer leur séparation, afin de contrôler ce résultat.

On sait que la pulégone donne une combinaison bisulfitique (2), tandis que l'isopulégone au contraire demeure inaltérée. Je me suis appuyé sur cette propriété pour les différencier.

La combinaison bisulfitique doit être réalisée aussi complètement que possible, car la pulégone qui ne se combinerait pas au bisulfite se retrouverait mélangée à l'isopulégone finale.

On mélange 100 g. de pulégone avec 300 cmc d'une solution de bisulfite à 30 B^é. et 50 cmc d'alcool à 95°. Le flacon est alors agité pendant un mois, en ayant soin de filtrer la combinaison tous les cinq ou six jours, et en renouvelant le bisulfite. Après essorage et lavage, le gâteau de combinaison bisulfitique est malaxé avec de l'alcool tiède pendant un quart d'heure. On le laisse digérer 2 jours. On réunit toutes les eaux de lavage et précipite par l'eau l'isopulégone dissoute. On extrait à l'éther bouillant, lave la solution étherée à l'acide acétique, puis au bicarbonate. Après distillation on obtient une isopulégone brute qui peut contenir encore 5 à 6% de pulégone.

(1) Extraite de l'essence par simple distillation.

(2) Baeyer et Henrich. Berichte t. 28, p. 652 (1895).

Pour l'éliminer on utilisera la propriété que possède l'amalgame d'aluminium de réduire la pulégone tandis que l'isopulégone demeure inaltérée. Suivant les indications d'Harriès et Røeder (1), 50 g. d'isopulégone brute sont additionnées de 150 g. d'amalgame en solution étherée. On abandonne au repos pendant deux heures, en refroidissant s'il y a lieu. On filtre et extrait à l'éther.

Deux pulégones ont été ainsi étudiées. La première, extraite d'une essence de menthe fournie anciennement au laboratoire par la maison Schimmel et Cie, contenait 18% d'isopulégone. La deuxième fournie par la maison Bernard-Escoffier, en renfermait 16%. Nous avons là, une confirmation de la valeur de nos dosages par l'ozone.

L'isopulégone ainsi isolée, que nous appellerons isopulégone naturelle, a les constantes physiques suivantes :

$$P.E_{5mm} = 78^{\circ} \quad n_D^{14} = 1,46332 \quad d_4^{14} = 0,9097$$

$$(\alpha_D) = + 34^{\circ}3$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : } 45,82. \\ \text{Trouvée : } 46,05. \end{array} \right.$$

*Analyse
pour C₆H₁₀*

Substance : 0,3418 g.

CO₂ = 0,9861 g.

H₂O = 0,3257 g.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour C ₁₀ H ₁₆ O
C%	78,69	78,94
H% .	10,59	10,52

Agitée avec de la baryte pendant 20 jours elle se transforme en pulégone.

Elle donne une semicarbazone fondant à 172° et un bromhydrate fondant à 48°.

(1) Berichte t. 32. p. 3357 (1899).

Le bromhydrate se prépare en faisant passer un courant d'HBr sec et débarrassé de brôme libre dans une solution d'isopulégone (30%) dans l'éther de pétrole anhydre (1). On entraîne l'éther de pétrole par un violent courant d'air. Le bromhydrate cristallise en cristaux incolores et transparents que l'on purifie par une nouvelle cristallisation.

I. S.	{	Calculé : 240.
		Trouvé : 234.

analyse
ur Br

Substance : 0,2207 g. AgBr : 0,1787 g.

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{10}H^{17}OBr$
	—	—
Br%	34,37	34,33

Ce bromhydrate noircit rapidement, perd de l'acide bromhydrique pour régénérer le produit primitif. Il est donc nécessaire de l'analyser immédiatement après sa cristallisation.

Isopulégone naturelle et isopulégone du bromhydrate.

Avant d'être connue à l'état naturel, l'isopulégone fut préparée par Tiemann et Schmidt (2), puis par Harries et Røder (3). Nous avons repris les expériences de ces derniers afin d'obtenir leur isopulégone et de la comparer à notre produit naturel.

200 g. de pulégone sont dissous dans 300 cm³ environ d'éther de pétrole sec et placés dans un ballon où l'on fait barbotter un violent courant d'acide bromhydrique gazeux. Celui-ci était obtenu en faisant tomber le brôme goutte à goutte dans du toluène, à 65°, et additionné d'un peu de fer ou fils de clavecin. Le

(1) Cf. Beckmann et Pleissner sur la bromuration de la pulégone. Ann. Liebig. 262, 21.

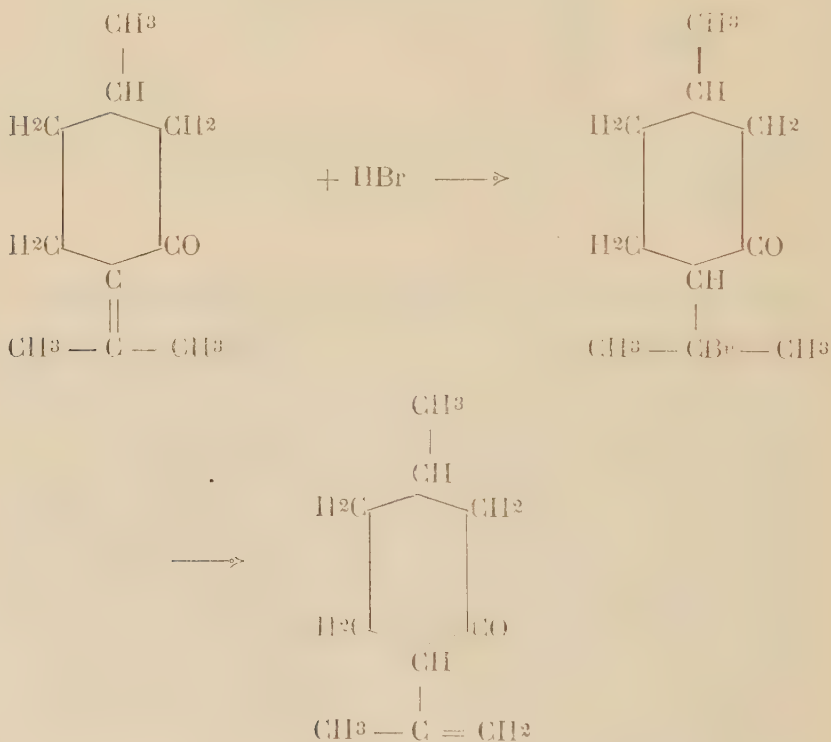
(2) Berichte t. 30, p. 23 (1897).

(3) Loc. cit.

toluène entraîné est arrêté par un réfrigérant vertical, les vapeurs de brôme par un tube rempli de débris de verre soupoudrés de phosphore rouge humide. Le gaz est enfin desséché par passage sur de l'anhydride phosphorique. Il est très important d'éviter toute humidité qui empêcherait la cristallisation du bromhydrate.

Après saturation de la solution, l'éther de pétrole est entraîné par un violent courant d'air. Le bromhydrate cristallisé est lavé avec de l'alcool à 50 %, on essore, dissout dans l'éther, neutralise au bicarbonate, chasse l'éther et fait recristalliser dans l'alcool. On obtient ainsi le bromhydrate de pulégone avec un rendement de 88 %, Il fond à 40°5 (1).

Quand on le saponifie, avec précaution, on ne retombe pas sur la pulégone primitive mais sur l'isopulégone. L'acide bromhydrique qui s'était fixé en 4(8), s'élimine en 8-9 :



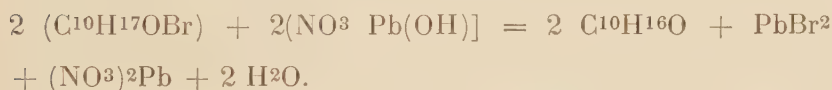
(1) Beckmann et Pleissner. Loc. cit.

Mais cette transposition ne s'effectue pas avec la plupart des agents de saponification. C'est ainsi que les alcalis, l'oxyde de plomb précipité du nitrate par la baryte, l'acétate basique de plomb, ne mettent en liberté que de la pulégone ou de la méthylcyclohexanone.

On obtient au contraire l'isopulégone en employant le nitrate de plomb basique préparé comme suit :

500 g. de nitrate, dissous dans 2 l. d'eau sont précipités par 150 cmc d'ammoniaque concentré, à la température de 40-50°. Après refroidissement, on lave à l'eau, l'alcool et l'éther.

300 g. de nitrate basique ainsi préparés sont additionnés de 250 g. d'hydrobromopulégone et de 500 cmc d'alcool méthylique. L'alcool éthylique, en établissant une plus haute température de saponification, orienterait la réaction vers la pulégone. On chauffe 1/2 heure au bain-marie en agitant énergiquement. La réaction peut être représentée par l'équation ci-dessous :



On filtre, étend d'eau, extrait à l'éther, chasse l'éther et entraîne à la vapeur.

On obtient l'isopulégone brute qui bout à 101-105° sous 12 mm et contient 30% de pulégone régénérée, ainsi que l'indique l'analyse par l'ozone.

La purification du produit s'effectue par deux réductions successives à l'amalgame d'aluminium (Cf. p. 128).

La première, effectuée sur 50 g. d'isopulégone 70%, donne 40 g. d'isopulégone purifiée contenant encore 4 à 6% de forme β et bouillant à 102°-104° sous 14 mm. Enfin la deuxième donne 30 g. d'isopulégone pure, bouillant à 96-98° sous 13 mm et ayant pour constantes :

$$n_D^{14} = 1,46335 \quad d_D^{14} = 0,9097 \quad (\alpha_D) = -7^{\circ},1.$$

Elle est pure car l'ozonisation indique 100% de forme α et elle ne donne pas de coloration bleue par le nitrite d'isoamyle (1) (réaction de la forme ϵ). Sa semicarbazone fond à 172°.

Le rendement de la saponification est de 35% en isopulégone pure.

L'isopulégone naturelle et l'isopulégone du bromhydrate sont donc bien identiques, sauf en ce qui concerne les pouvoirs rotatoires. La première est fortement dextrogyre, et son (α_D) est invariable. La deuxième au contraire, toujours lévogyre, a un (α_D) fort mal défini, car il varie avec la durée de la saponification et tend spontanément vers 0. Elle est donc probablement constituée par un mélange de stéréoisomères se racémisant à la longue. Au bout de 15 jours son pouvoir rotatoire était tombé à -4°,6.

On pourrait supposer que cet abaissement est dû à une transformation de l'isopulégone lévogyre en pulégone dextrogyre. Il n'en est rien car les constantes physiques n'ont pas changé et l'ozonisation donne toujours 100% de forme α .

Il est donc bien démontré par cette comparaison que, notre pulégone primitive contient de l'isopulégone, non pas l'isopulégone d'Harriès et Roeder (2), mais une nouvelle forme stéréoisomère.

Quand à l'isopulégone obtenue par cyclisation du citronellal, (Tiemann et Schmidt (3)) c'est un produit dextrogyre (α_D) = + 11°1) formé de 2 isomères optiques et donnant 2 semicarbazones, l'une fondant à 173° et l'autre à 182-183°. Elle ne saurait être confondue avec l'isopulégone naturelle. Peut-être, celle-ci correspond-elle au stéréoisomère donnant la semicarbazone fondant à 173°.

(1) Cet essai s'effectue ainsi : 2 cmc de prosuit et 2 cmc d'éther de pétrole sont ajoutés à 1 cmc de nitrite d'isoamyle. On ajoute deux gouttes d'acide chlorhydrique au bout d'un agitateur et refroidit énergiquement. La solution se colore en bleu.

(2) Loc. cit.

(3) Loc. cit.

Pulégone forme ϵ pure.

Si maintenant on décompose la combinaison bisulfite par une solution de potasse à 10% (une demi-heure de contact à 80°), on obtient la pulégone forme ϵ pure ainsi que le montre son analyse par l'ozone. 100 g. de pulégone brute traités par le bisulfite donnent ainsi 80 g. de forme ϵ .

Elle bout à 89° sous 6 mm et à 94° sous 8 mm, On a :

$$n_D^{15} = 1,48940 \quad d_D^{15} = 0,9346 \quad (\alpha_D) = + 21^\circ.$$

$$Rm \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée} :: 45,82. \\ \text{Trouvée} : 46,97. \end{array} \right.$$

La réfraction moléculaire trouvée présente bien l'exaltation de 1,1 prévue pour la double liaison conjuguée.

Baeyer et Henrich en 1895 (1) avait ainsi retiré la pulégone de l'essence de menthe pouliot. Mais ils ne soupçonnaient pas que ce produit n'était pas identique au produit extrait par distillation. Leur pulégone avait pour constantes :

$$P.E_{60mm} = 130-131^\circ \quad n_D^{20} = 1,4846 \quad d_D^{20} = 0,9323.$$

C'est à la présence de l'isopulégone qu'il faut attribuer les différences constatées entre les constantes de la pulégone extraite par distillation (2) et celles de la pulégone régénérée de sa combinaison bisulfite.

De même, quand on prépare l'isopulégone par saponification du bromhydrate, on obtient toujours un produit moins lévogyre en partant de la pulégone brute qu'en partant de la forme ϵ pure. (-6°3 au lieu de -7°1). L'isopulégone droite que contient la première est la cause de cette différence.

(1) Berichte 1895, t. 28, p. 652.

(2) La pulégone extraite par distillation a pour constantes :
 $P.E_{3mm} = 74-76^\circ. \quad n_D^{16} = 1,47026. \quad d_4^{16} = 0,9254.$

D'autre part, dans les eaux-mères de cristallisation du bromhydrate de pulégone brute (P.F. : 40°5), on peut isoler une petite quantité de bromhydrate d'isopulégone naturelle (P.F. : 48°). Ce bromhydrate est inexistant quand on opère avec la pulégone ϵ pure. C'est un isomère cyclanique du premier. Par saponification au moyen des alcalis, ils régénèrent tous deux la pulégone forme ϵ pure.

Application de la méthode de transposition de Verley.

Nous avons voulu vérifier si la méthode de Verley (1) permettait de passer de l'isopulégone à la pulégone. Nous espérions trouver là un moyen d'obtenir une pulégone ϵ pure sans passer par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite.

On sait que cette méthode transpose une forme α en forme ϵ en faisant l'iodhydrate de la première et en le saponifiant. On aurait là un processus inverse de celui d'Harriès. Verley a réussi cette transformation avec le géraniol. Mais les auteurs qui ont voulu reprendre ses expériences n'ont en général pas été aussi heureux. Voyons à notre tour si l'isopulégone se prête à cette transformation.

85 g. de produit dissous dans 500 cmc d'éther de pétrole sec furent saturés d'acide iodhydrique gazeux sec. Après entraînement du solvant, aucun produit ne cristallise, mais l'augmentation de poids (73 g.) indique que l'IH s'est bien fixé quantitativement sur la double liaison. L'huile noire résiduaire est décolorée au bisulfite, puis neutralisée au bicarbonate. Nous l'avons saponifiée par 50 g. de soude caustique dissoute dans 1 litre d'eau et chauffage d'une heure et demie au bain-marie. Après extraction et lavage, on sépare à la distillation :

1° Une portion passant à 178-82° sous 7 mm = 14 g.

2° Une huile lourde, bouillant sans point fixe au-dessus de 200° sous 7 mm (70 g.) et se solidifiant, sans cristalliser, par refroidissement. Il nous a été impossible d'en extraire quoi que ce soit de défini.

(1) Bull. Soc. Chim. t. 25, p. 68 (1919).

Examinons maintenant la première portion. C'est un liquide incolore possédant l'odeur de la pulégone. Il donne une semi-carbazone fondant à 164° après recristallisation dans l'alcool. On a :

$$n_D^{15} = 1,4602 \quad d_4^{15} = 0,9331 \quad \text{L'analyse donne :}$$

Analyse
sur C et H

$$\text{Substance} = 0,4088 \text{ g.}$$

$$\text{CO}_2 = 1,0314 \text{ g.} \quad \text{H}_2\text{O} = 0,3851 \text{ g.}$$

D'où :

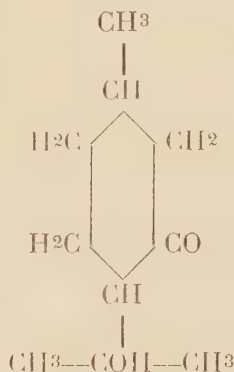
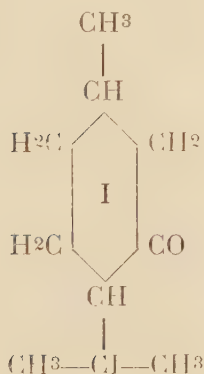
$$\text{C}\% = 68,81 \quad \text{H} = 10,46.$$

L'analyse montre immédiatement que nous n'avons pas là une pulégone, car on aurait alors :

$$\text{C}\% = 78,94 \quad \text{H}\% = 10,52.$$

Voyons alors quel a pu être le mécanisme de la réaction.

La fixation de H I sur la double liaison a donné l'iodhydrate (I) :



Si la saponification provoquait le départ de HI en 4(8) ou 8-9, on retomberait sur une pulégone. Mais ce n'est pas le cas. Peut être, au contraire, avons nous simplement remplacé l'atome d'iode par un oxydile OH et obtenu un alcool tertiaire cétonique (II) ?

Son analyse devrait alors donner :

$$\text{C}\% = 70,59 \qquad \text{H}\% = 10,59.$$

Les chiffres que nous avons trouvés sont notablement trop faibles, mais, peut-être, s'est-il produit une coupure cétonique avec départ d'acétone et formation de méthylcyclohexanone ? Il serait alors admissible de constater un déficit de carbone de 1,78% et un déficit d'hydrogène de 0,13%.

Nous avons alors distillé le produit à la pression ordinaire. Il ne passe ni acétone, ni méthylcyclohexanone en quantités suffisantes pour être isolées. Mais si on entraîne le distillat à la vapeur, au réfrigérant descendant, on constate que les premières gouttes contiennent de l'acétone pouvant être dosée par la méthode de Messinger. (Cf. p. 104) et donnant la réaction de Legal.

Il n'est donc pas impossible que le corps envisagé soit l'alcool cétonique instable II.

Le manque de produit nous a empêché de poursuivre cette étude plus à fond.

Quoiqu'il en soit, la méthode Verley est inapplicable dans le cas qui nous occupe.

Enols de la pulégone ξ et de l'isopulégone.

L'énol de la pulégone, que nous avons déjà préparé, contenait 15 à 18% de forme α . En possession des deux formes α et ξ , il nous est maintenant possible d'obtenir les énols purs correspondants.

L'énol de l'isopulégone naturelle a pour constantes physiques :

$$\text{P.E}_{6\text{mm}} = 80-81^{\circ} ; n_{\text{D}}^{14} = 1,46732 ; d_4^{14} = 0,8965 ; (\alpha_{\text{D}} = -4^{\circ},3.(1))$$

(1) Les pouvoirs rotatoires sont mesurés dans le toluène absolu.

$$R_m \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 46,07.} \\ \text{Trouvée : 47,25.} \end{array} \right.$$

et celui de l'isopulégone du bromhydrate, préparé à titre de comparaison :

$$P.E_{6mm} = 81^\circ ; n_D^{14} = 1,46734 ; d_4^{14} = 0,8966 ; (\alpha_D) = \pm 0.$$

$$R_m \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 46,76.} \\ \text{Trouvée : 47,07.} \end{array} \right.$$

L'identité de ces deux énoles, sauf en ce qui concerne les pouvoirs rotatoires, est manifeste. Nous avons là, une nouvelle preuve de la présence de l'isopulégone dans l'essence de menthe pouliot.

L'éno! de l'isopulégone est stable dans les mêmes conditions que celui de la pulégone (Cf. p. 41).

L'ozonisation de ces deux énoles donne 100% de forme α .

L'éno! de la forme β a pour constantes :

$$P.E_{6mm} = 85^\circ ; n_D^{13} = 1,48312 ; d_4^{13} = 0,916 ; (\alpha_D = 24^\circ,6 \text{ (1)}).$$

$$R_m \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 46,76.} \\ \text{Trouvée : 47,40.} \end{array} \right.$$

L'ozonisation donne 100% de forme β .

Si on examine l'éno! de la pulégone séparée par distillation, il apparaît bien qu'il est un mélange des deux autres, car on a :

$$n_D^{16} = 1,47690 ; d_4^{16} = 0,9087 ; R_m = 47,25 ; (\alpha_D) = 9^\circ,5 \text{ (1)}$$

(1) Les pouvoirs rotatoires sont mesurés dans le toluène absolu.

Ethylpulégol et Ethylisopulégol.

Afin de constituer des mélanges des deux formes α et β , pour contrôler la valeur de l'analyse par l'ozone (Cf. p.125), nous avons préparé l'éthylpulégol (1) β pur.

On a :

$$P.E_{3mm} = 94^{\circ} \quad n_D^{13} = 1,48039 \quad d_4^{13} = 0,9224.$$

$$R_m \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : } 56,36. \\ \text{Trouvée : } 50,9. \end{array} \right.$$

Bien que la R_m soit trop faible de 0,27, la produit est pur car l'analyse donne :

*Analyse
pour C_6H_{10}*

Substance : 0,3115 g.

$$CO_2 = 0,9001 \text{ g.} \quad H_2O = 0,3426 \text{ g.}$$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $C^{12}H^{20}O$
C%	78,81	79,12
H%	12,22	12,08

Quand à l'éthylisopulégol, que nous n'avons pas rencontré dans la littérature et préparé par nous, il a pour constantes :

$$P.E_{4mm} = 88-90^{\circ} \quad n_D^{12} = 1,47424 \quad d_4^{12} = 0,9165.$$

(1) L'étypulégol préparé par Saizew avaient pour constantes :
P.E. 16 $\mu_m = 112-115^{\circ}$ $d_0^0 = 0,9379$. $d_4^{30} = 0,9223$.

La référence du Z.B. 1914, 1,783, n'indique pas si l'auteur a employé de la polégone régénérée de sa combinaison bisulfite ou de la pulégone de distillation.

$$\text{Rm} \left\{ \begin{array}{l} \text{Calculée : 56,36.} \\ \text{Trouvée : 55,81.} \end{array} \right.$$

Analyse
pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$

Substance : 0,2427 g.

$\text{CO}_2 = 0,7022 \text{ g.}$

$\text{H}_2\text{O} = 0,2662 \text{ g.}$

D'où :

	Trouvé	Calculé pour $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$
	—	—
C%	78,91	79,12
H%	12,19	12,08

Ethylpulégène et éthylisopulégène.

Il était intéressant de préparer l'éthylpulégène à partir de l'éthylpulégol forme β pure, afin de vérifier si la transposition déjà signalée (Cf. p. 119) se produit encore avec un alcool exempt de forme α .

La déshydratation a été effectuée au moyen de l'acide oxalique fondu (Cf. p. 97). Le carbure obtenu a pour constantes : $n_D^{12} = 1,47940$; $d_4^{12} = 0,8579$; $\text{Rm} = 54,3$ (calculée 54,44).

L'analyse par l'ozone donne : forme α : 50% ; forme β : 53%. La transposition de la forme β en forme α s'effectue sous l'influence du déshydratant en l'absence de forme α .

Quant à l'éthylisopulégène, préparé par Rupe (2), il a pour constantes : $\text{P.E}_{10\text{mm}} = 95^\circ$; $n_D^{20} = 1,4724$; $d_4^{20} = 0,84$; $\text{Rm} = 54,67$ (calculée : 54,44).

Il n'est formé que de forme pure α .

La transposition n'est possible que dans un seul sens.

(1) Berichte, t. 41, p. 1750, 2067 (1908).

CONCLUSIONS

Les résultats acquis au cours de ces recherches peuvent se résumer ainsi :

1^o Nous avons étudié l'action des magnésiens sur la pulégone et montré que la réaction normale s'accompagne toujours d'une réaction d'énolisation dont l'intensité dépend du magnésium lui-même.

Le même phénomène se produit d'ailleurs avec plusieurs autres cétones (Butyrone, menthone, isopulégone, les seules essayées par nous). Il est probable qu'il est extrêmement général.

Nous avons fait, dans le cas de la pulégone, une étude complète de l'influence de la température de l'halogène et du radical du magnésien sur le degré de l'énolisation. Celle-ci augmente quand le poids du radical augmente et celui de l'halogène diminue. Les bromures de radicaux secondaires ou tertiaires possèdent un pouvoir énolisant quantitatif. La théorie de M. Grignard sur les complexes oxoniums permet d'expliquer facilement ce nouveau mode d'action des magnésiens.

Nous aurons donc en eux des agents d'énolisation très précieux. Tout à fait remarquables sont, dans le même ordre d'idées, les propriétés des composés organozinciques étudiés par MM. Job et Reich (1). Ces savants ont en effet montré que le complexe formé par un zincique avec une cétone est susceptible de se couper

(1) Bull. Soc. Chim. 1923, t. 34, p. 1414.

quantitativement avec formation d'énolate. Cette coupure s'effectue lentement et on observe un dégagement régulier d'hydrocarbure saturé. Si la cétone contenait de l'énol libre, la courbe de dégagement du gaz n'est pas continue, mais présente tout d'abord une partie redressée indiquant une formation immédiate d'hydrocarbure. Les organozinciques pourront donc permettre de déceler les énols préexistants à l'état libre dans les cétones. (1)

2° Nous avons préparé la forme énolique libre de la pulégone par action d'un anhydride ou chlorure d'acide organique sur son énolate. L'étude de la stabilité de cet énol et de sa tautomérisation par les agents chimiques nous a conduit à une méthode de préparation directe utilisant la décomposition de l'énolate par le chlorure d'ammonium et l'acide acétique. Cette méthode donne des rendements quantitatifs. Nous avons pu, de la même façon, préparer les énols de la butyrone, de la menthone et de l'isopulégone (les seules essayées). Ces quelques cas particuliers n'autorisent pas de remarques générales sur la stabilité des énols purs. Cette étude est encore à entreprendre mais d'ores et déjà, il semble que les cétones terpéniques non saturées fournissent des énols particulièrement stables.

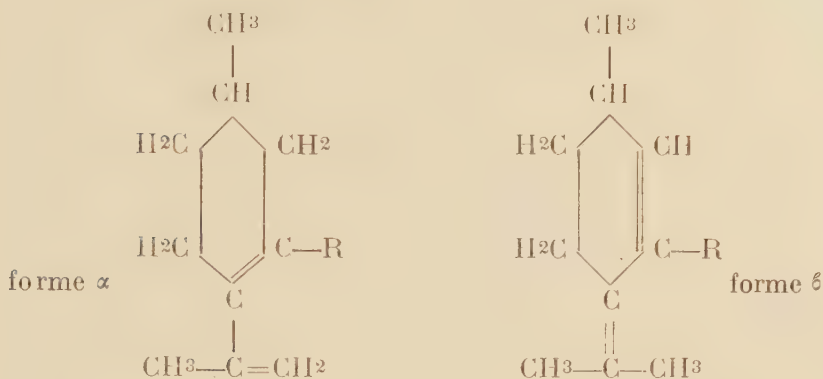
3° Nous avons préparé les alcoylpulégols dérivés de la pulégone, et nouveaux pour la plupart. Leur déshydratation conduit à de nouveaux carbures, les alcoylpulégènes. Celle-ci ne s'effectue bien qu'en présence de trichlorure de phosphore ou d'anhydride acétique et d'acétate de sodium fondu. Un éther chlorhydrique ou acétique du pulégol se forme tout d'abord. Puis il perd HCl ou CH_2COOH pour donner l'hydrocarbure. On réalise une déshydratation totale de l'alcool fournissant le carbure pur.

5° Nous avons étudié la constitution des alcoylpulégènes et nous espérons l'avoir définitivement établie. Pour cela nous avons fait appel à la méthode d'ozonisation de MM. Grignard, Dœuvre et Escourrou.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que les alcoyl-

(1) L'action de la pulégone sur un organo-zincique montre qu'elle ne contient pas d'énol libre.

pulégènes sont des mélanges en proportions variables de deux formes isomères :



La déshydratation produit une transposition de la forme β en forme α . Cette transposition n'a jamais lieu en sens inverse.

Un pulécol, forme β pure, fournira un pulégène contenant les deux formes. Au contraire, un pulécol, forme α pure, donnera uniquement un hydrocarbure, forme α . Il résulte donc de ce fait que la double liaison 4(8) de la forme β joint d'une plus grande mobilité que la double liaison 8-9 de la forme α .

Bien que possédant deux doubles liaisons conjuguées, les alcoyl-pulégènes ne présentent pas, ou presque, d'exaltation de la Rm. Il n'y a à cela rien d'étonnant, si nous voulons bien, suivant les théories d'Auwers et d'Eisenlohr, considérer la constitution de la molécule.

En effet, les 2 carbones centraux du système conjugué, ont un H substitué.

Il en résulte un abaissement de la réfraction moléculaire, qui est d'autant plus fort que le radical substituant est plus lourd.

Or, le méthylpulégène présente une exaltation de la Rm égale à la valeur théorique, mais cette exaltation diminue régulièrement quand on passe à l'éthyl, puis au propylpulégène. Elle est nulle à partir du butylpulégène. Dans certains cas même, l'influence du radical est si marquée que la Rm est inférieure à la valeur théorique.

La notion d'exaltation de la réfraction moléculaire ne doit pas être considérée dans un sens étroit et absolue, mais au contraire d'un point de vue plus élastique, qui fait intervenir la constitution même de la molécule et non pas seulement la présence de deux doubles liaisons conjuguées.

6° Ayant constaté que les pulégènes sont des mélanges de deux formes α et β , nous avons alors montré que l'origine de la forme α remonte à la pulégone primitive. Celle-ci en effet, séparée de l'essence de menthe puoliot par distillation, n'est pas un corps pur, mais contient 15 à 18% d'isopulégone (forme α). Nous avons séparé les deux isomères par la combinaison bisulfite, et isolé une isopulégone naturelle, fortement dextrogyre, qui est un isomère optique du produit déjà obtenu par Harriès et Roeder en saponifiant le bromhydrate de pulégone.

La présence de l'isopulégone n'avait jamaï été mise en évidence. C'est là un fait important.

Il en résulte que les alcools, ou l'énol, dérivés de la pulégone ne sont pas des corps purs, mais contiennent eux aussi 15 à 18% de forme iso (ou α), car la réaction magnésienne ne change pas la proportion des isomères en présence.

La notion de corps pur est donc encore souvent mal définie en ce qui concerne les substances extraites des huiles essentielles.

Partis d'une réaction très particulière, l'action des organomagnésiens sur la pulégone, nous avons été conduit à envisager des problèmes fort éloignés les uns des autres : énoïisation, stabilité des formes énoïques, constitutions, analyse par l'ozone, etc. Mais un lien commun les réunit tous : c'est le réactif de Grignard. Ce merveilleux agent réactionnel a été au cours de ces recherches notre fidèle et précieux auxiliaire. Si son mode normal de réaction est aujourd'hui classique, ses actions secondaires fourniront encore des résultats du plus haut intérêt, et le champ d'activité qu'il offre au chimiste n'est pas près d'être parcouru.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE PREMIER. — Enolisation de la pulégone par les magnésiens.....	5
Influence du radical alioyle.....	10
Influence de l'halogène, de la température, etc.....	12
<i>Compléments techniques</i>	17
CHAPITRE DEUXIÈME. — Préparation de la forme énolique de la pulégone.....	23
<i>Compléments techniques</i>	35
CHAPITRE TROISIÈME. — Propriétés de l'énol de la pulégone.....	41
Sa préparation directe.....	44
CHAPITRE QUATRIÈME. — Préparation de l'énol de la menthone.....	47
Enol libre.....	51
Préparation de l'énol de la butyrone.....	53
Enol libre.....	55
Enol de l'isopulégone.....	56
<i>Compléments techniques</i>	58
CHAPITRE CINQUIÈME. — Préparation des alioypulégols.....	65
CHAPITRE SIXIÈME. — Préparation des alioyulpulégènes.....	85
CHAPITRE SEPTIÈME. — Constitution des alioyulpulégènes.....	99
Ozonisations quantitatives.....	102
Ozonisations qualitatives.....	110
Constitution des alcoypulégols et de la pulégone.....	115
<i>Compléments techniques</i>	118
CHAPITRE HUITIÈME. — Caractérisation de l'isopulégone dans l'essence de menthe pouliot.....	127
CONCLUSIONS.....	141

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Lu et accepté :

Les Membres du Jury :

GRIGNARD
LOCQUIN
THOVERT

Vu et approuvé :

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences de Lyon,*

DEPÉRET

Vu et permis d'imprimer :

Lyon, le 14 Avril 1926.

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

GHEUSI

